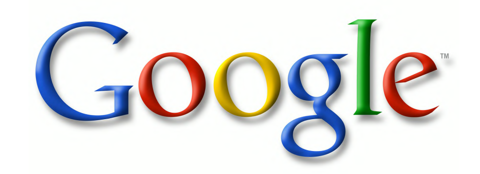
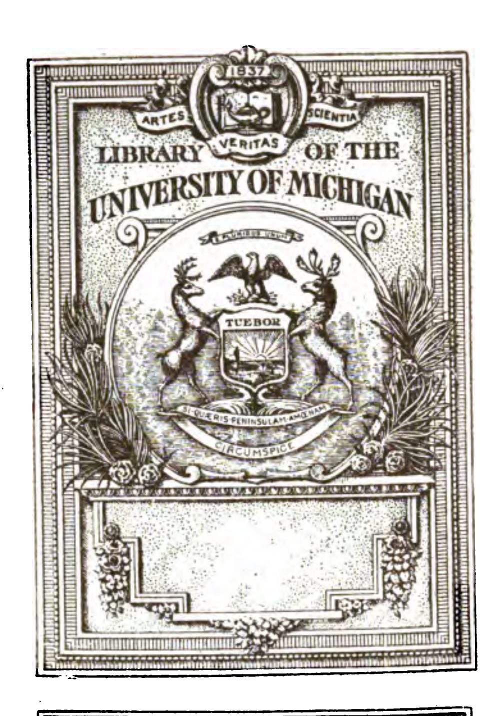




e.

r. Bal-
mann-
logna,
r. Dür-
-Karls-
mann-
-Basel,
rof. Dr.
rof. Dr.
, Prof.

. 184,00.

3, geh. Mk. 18,00, geb. Mk. 20,40. Bd. II, 1884, geh. Mk. 16,00, Mk. 18,40. Bd. III, 1885, geh. Mk. 16,00, geb. Mk. 18,40. Bd. IV, 6, geh. Mk. 16,00, geb. Mk. 18,40. Bd. V, 1887, geh. Mk. 16,00, geb. 18,40. Bd. VI, 1888, geh. Mk. 16,00, geb. Mk. 18,40. Bd. VII, 1889, Mk. 16,00, geb. Mk. 18,40. Bd. VIII, 1890, geh. Mk. 16,00, geb. 8,40. Bd. IX, 1891, geh. Mk. 18,00, geb. Mk. 20,40. Bd. X, 1892, k. 18,00, geb. Mk. 20,40. Bd. XI, 1893, geh. Mk. 18,00, geb. Mk. 20,40

r Encyklopädie der Naturwissenschaften.

Verlag von Eduard Trewendt in Breslau.

Inhalt der erschienenen Bände:

(Die Namen der Mitarbeiter sind den von ihnen bearbeiteten Artikeln beigefügt).

Erster Band.

Vorwort.
Absorption, Wiedemann.
Acetessigäther, Rügheimer.
Acetylene, v. Richter.
Acridin, v. Richter.
Aepfelsäure, Rügheimer.
Aether u. Ester, v. Richter.
Aethylbenzol, Jacobsen.
Aethylen und Derivate, Emmerling.
Aethylverbindungen, Emmerling.
Affinität, E. Wiedemann.
Aggregatzustände, E. Wiedemann.
Aggregatzustandsänderungen, E. Wiedemann.
Aldehyde, v. Richter.
Aldehydine, Rügheimer.
Alkalien, Ladenburg.
Alkaloide, Jacobsen.
Alkohole, Rügheimer.
Alkoholfabrikation, Engler.
Alkoholometrie, Engler.
Alkoholsäuren, Ladenburg.
Allylverbindung., Weddige.
Aluminium, Weddige.
Ameisensäure, Drechsel.
Amidine, Rügheimer.
Amine u. Amide, Weddige.
Amylen und Derivate, Emmerling.
Analyse, Tollens.
Anhydride, v. Richter.
Anilin, Weddige.
Anisverbindngn., Weddige.
Anthracen, Gnehm.
Register.

Zweiter Band.

Antimon, Heumann.
Aromat. Säuren, Jacobsen.
Aromatische Verbindungen, Ladenburg.
Arsen, Heumann.
Asche, Heumann.
Asphalt, Engler.
Aspirator, Heumann.
Assimilation, Drechsel.
Athmung, Salkowski.
Atmosphäre, Biedermann.
Atomtheorie, Ladenburg.
Autoclav, Heumann.
Azoverbindungen, Heumann.
Barium, Biedermann.
Basen, Ladenburg.
Basicität, Ladenburg.
Benzoesäure, Weddige.
Benzol, Weddige.
Benzylverbindungen, Jacobsen.
Bernsteinsäure, Rügheimer.
Beryllium, Biedermann.
Bier, Engler.
Blei, Heumann.
Bleicherei, Engler.
Blut, Drechsel.
Boden, Emmerling.
Bor, Heumann.
Brom, Heumann.
Brot, Engler.
Butter, Emmerling.
Buttersäure, Rügheimer.
Butylene, Jacobsen.
Butylverbindngn., Jacobsen.
Cadmium, Biedermann.
Caesium, Heumann.
Calcium, Biedermann.
Campher, Hantzsch.
Capillarität, E. Wiedemann.
Celluloid, Engler.
Cement, Engler.
Cerebrine, Drechsel.
Cerium, Heumann.
Chemie, G. Hoffmann.
Chinasäure, Hantzsch.
Chinolin, Berend.
Chinone, Hantzsch.
Chitin, Drechsel.
Chlor, Heumann.
Chloral, Hantzsch.
Register.

Dritter Band.

Chloroform, Hantzsch.
Chlorophyll, Salkowski.
Chrom, Biedermann.
Chrysen, Weddige.
Citronensäure, Rügheimer.
Condensation, Ladenburg.
Cumarverbindgn., Weddige.
Cuminverbindgn., Weddige.
Cumole und Kohlenwasserstoffe, Weddige.
Cyanverbindngn., Jacobsen.
Cymole, Weddige.
Cystin u. Cystein, Drechsel.
Desinfection, Engler.
Destillation, Wiedemann.
Diazoverbindgn., Jacobsen.
Dichte, E. Wiedemann.
Didym, Biedermann.
Diffusion, E. Wiedemann.
Dinte, Herbst und Engler.
Diphenylverbindungen, Weddige.
Dissociation, Wiedemann.
Dünger, Emmerling.
Eisen, Biedermann.
Eiweisskörper, Drechsel.
Elektrolyse, Wiedemann.
Elemente, v. Richter.
Erbium, Biedermann.
Erden, Ladenburg.
Ernährung, Salkowski.
Essig, Hantzsch.
Essigsäure, Hantzsch.
Exsiccator, Heumann.
Register.

Vierter Band.

Fäulniss, Salkowski.
Farbstoffe, organ., Nietzki.
Fermente, Emmerling.
Fette, Deite.
Fettkörper, Rügheimer.
Fettsäuren, Weddige.
Flamme, Heumann.
Fleisch, Salkowski.
Fluor, Heumann.
Fluoranthen, Rügheimer.
Fluoren, Rügheimer.
Furfurangruppe, Jacobsen.
Gährung, Tollens.
Galle, Salkowski.
Gallium, Biedermann.
Gehirn, Liebreich.
Gerberei, Herbst u. Engler.
Gerbsäuren oder Gerbstoffe, Heumann.
Germanium, Ladenburg.
Glas, Engler und Kast.
Glycerin, Heumann.
Glycidsäuren, Jacobsen.
Glycocoll, Weddige.
Glycoside, Jacobsen.
Glyoxaline, Jacobsen.

Grundriss

der

Allgemeinen Thermochemie

von

Karl Ernst Ludwig

MAX PLANCK

Professor an der Universität zu Berlin.

Mit einem Anhang:

Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.



BRESLAU

Verlag von Eduard Trewendt

1893.

Sonderdruck

aus dem

Handwörterbuch der Chemie

von

A. LADENBURG.

Band XI.

Vorwort.

Die vorliegende Schrift ist der Sonderabdruck des Artikels »Thermochemie« in dem LADENBURG'schen Handwörterbuch der gesammten chemischen Wissenschaft. Ich habe mich darin hauptsächlich bemüht, die Begriffe und Sätze der Thermochemie in möglichst engem Anschluss an die ihnen zu Grunde liegenden Thatsachen, unabhängig von specielleren, auch atomistischen Vorstellungen, zu entwickeln. Doch möchte ich an dieser Stelle ganz besonders hervorheben, dass damit keineswegs die Meinung ausgesprochen sein soll, als ob derartige speciellere Vorstellungen überhaupt werthlos, ja auch nur entbehrlich wären. So gewiss nicht die Logik, sondern die Phantasie es ist, welche im Geiste des in dunkle Gebiete vordringenden Forschers den ersten Gedankenblitz einer neuen Erkenntniss entzündet, ebenso gewiss wird die Wissenschaft, so lange sie fortschreitet, der Hypothese bedürfen, welche die zunächst unübersehbare Reihe von einzelnen Thatsachen in einem einzigen anschaulichen, aus wohlbekannten Figuren zusammengesetzten Bilde vereinigt. Aber gerade hieraus erwächst auch wieder die Bedeutung der Aufgabe, die unveränderlichen Thatsachen selber so scharf als möglich zu trennen von den dem Wechsel unterworfenen Vorstellungen, zu welchen sie den Anlass gegeben haben. Denn die Geschichte hat zu wiederholten Malen gezeigt, dass die beste Hypothese, wenn sie einmal ihren Dienst gethan hat, sich gerade als die

gefährlichste Feindin des Fortschritts erweist, der über sie hinausführt. Dann können in der Wissenschaft schwere Krisen entstehen, und diese werden jedesmal um so glücklicher, mit um so geringerer Einbusse an schon errungenen Schätzen, überwunden, je sorgfältiger die Kritik ihnen vorgearbeitet hat.

Der Artikel wurde schon im Sommer 1892 vollendet und die Veröffentlichung nur durch äussere Umstände verzögert. Inzwischen erschienen die beiden ausgezeichneten ausführlichen Werke von W. OSTWALD (Chemische Energie) und von W. NERNST (Theoretische Chemie), sowie die kleinere Schrift von J. J. VAN LAAR (die Thermodynamik in der Chemie), welche daher leider nicht mehr verwerthet werden konnten. Immerhin glaube ich hoffen zu dürfen, dass auch neben diesen Werken die vorliegende Arbeit einigen Nutzen gewähren kann.

Um auch physikalisch weniger geübten Chemikern die Uebersicht über den Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu erleichtern, ist dem Artikel hier noch als Anhang ein kurzer Aufsatz: »Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie« beigefügt, den ich vor kurzer Zeit auf besondere Veranlassung in der von F. POSKE redigirten Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht, Verlag von JULIUS SPRINGER (6. Bd, pag. 217. 1893) veröffentlicht habe.

Für die Aufstellung des alphabetischen Sachregisters bin ich Herrn Dr. EUGEN RÖBER zu Dank verpflichtet.

Grundnerhof, September 1893.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Einleitung.

Die Thermochemie behandelt die Beziehungen zwischen den chemischen und den thermischen Vorgängen, sie bildet mit der Photochemie und der Elektrochemie zusammen das Gebiet der physikalischen Chemie. Da fast jeder chemische Vorgang von Temperaturänderungen begleitet ist, und auch umgekehrt durch solche mehr oder weniger deutlich beeinflusst wird, so erstreckt sich die Bedeutung der Thermochemie geradezu auf alle chemischen Processe, und es lässt sich in vielen Fällen gar nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob eine Frage dem Bereich der eigentlichen Chemie oder dem der Thermochemie angehört. Auch ihre Beziehungen zur physikalischen Wärmelehre haben sich besonders in neuerer Zeit als so innige herausgestellt, dass eine Darstellung des gegenwärtigen Standes der Thermochemie nicht ohne ein näheres Eingehen auf die Grundsätze der Wärmetheorie ermöglicht werden kann. Dementsprechend ist auch die Anordnung des im Folgenden behandelten Stoffes eingerichtet, indem nach einer historischen Einleitung die Besprechung der verschiedenen Zweige der Thermochemie an ihre Beziehungen zu den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie geknüpft werden wird.

I. Abschnitt.

Historische Entwicklung der Thermochemie.

Der erste Versuch zu einer rationellen Erklärung der bedeutenden Wärmeerscheinungen, welche bei vielen chemischen Processen auftreten, führte zur Annahme des Phlogiston, eines besonderen Stoffes, der bei der Verbrennung eines Körpers aus diesem in die Luft entweicht. Indem LAVOISIER († 1794) durch den Nachweis der Unveränderlichkeit des Gesammtgewichts der reagirenden Stoffe und durch die Aufklärung der Rolle, welche der inzwischen von PRIESTLEY und von SCHEELE (1774) entdeckte Sauerstoff bei der Verbrennung spielt, die Phlogiston-Hypothese stürzte, schuf er zugleich die erste Vorbedingung für die Entstehung einer messenden Thermochemie (1). Seine thermochemischen Untersuchungen, die er gemeinschaftlich mit LAPLACE herausgab, erstreckten sich auf die Messung von Verbrennungswärmen (2) und auf die thierische Wärme (3), deren Entstehung er bereits auf einen Verbrennungsprocess zurückführt. Die Ursache der Wärmeentwicklung suchte er hauptsächlich in physikalischen Umständen, namentlich in Veränderungen des Aggregatzustandes und der specifischen Wärme. Unter den von ihm ausgesprochenen Gesetzen ist als wichtigstes der Satz anzuführen, dass zur Zerlegung einer Verbindung in ihre Bestandtheile ebensoviel Wärme verbraucht wird, als bei ihrer Bildung entwickelt ist. Von gleichzeitigen und späteren Forschern haben sich CRAWFORD (1779), RUMFORD († 1814), DAVY († 1829), DALTON († 1844), DULONG (4) (von 1822 an), DESPRETZ (5) (1824) mit thermochemischen Aufgaben beschäftigt; doch blieben dieselben im Wesentlichen beschränkt auf vereinzelte Messungen von Verbrennungswärmen in Sauerstoff, besonders von Kohle und anderen Heizmaterialien, aus denen kein weiteres allgemeines Gesetz von bleibendem Werthe abgeleitet werden konnte. Namentlich hat

sich die sogenannte DULONG'sche Regel, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung gleich der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Bestandtheile ist, in der Folge nicht bewährt.

Eine weitere Vorbedingung, von deren Erfüllung jeder Fortschritt der Thermochemie abhing, war die, dass die chemische Wärmeentwicklung nicht einfach durch die bei einer Reaction eintretende Temperaturerhöhung der betreffenden Stoffe, sondern durch die Wärmemenge gemessen wurde, die nach aussen abgegeben wird, um nach vollendeter Reaction die ursprüngliche Temperatur wiederherzustellen. Hierzu gehört aber nicht nur die Beobachtung der Temperaturerhöhung, sondern auch die Kenntniss der specifischen Wärme der erwärmten Stoffe. Die Durchführung dieses Gedankens und die systematische Verwerthung des inzwischen in der Physik eingeführten Wärmemaasses, der Calorie, für alle verschiedenartigen beobachteten thermochemischen Effekte bildet das Hauptverdienst der Arbeiten von G. H. HESS (6) (1839—1842), der dadurch zum eigentlichen Begründer der exakten Thermochemie geworden ist. Merkwürdigerweise gewann HESS seine wichtigsten Resultate auf dem Wege zu einem falschen Ziel: er wollte, angeregt durch das von J. B. RICHTER entdeckte Gesetz der multiplen Gewichtsproportionen, durch das Experiment den Satz beweisen, dass, »wenn zwei Substanzen sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die von diesen Verbindungen entwickelten Wärmemengen unter sich in vielfachen Verhältnissen stehen« (7), und untersuchte zu diesem Zweck die Wärme, die sich entwickelt, wenn man Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt (mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Molekülen Wasser) soweit mit Wasser verdünnt, dass bei weiterer Verdünnung keine Temperaturerhöhung mehr eintritt. Diese Wärmemengen sollten nach dem »Gesetz der vielfachen Verhältnisse« ganze Vielfache einer und derselben Grösse sein, — was sich aber nicht bestätigt hat.

Dagegen erkannte HESS bei dieser Gelegenheit die fundamentale Bedeutung eines andern Satzes, des Gesetzes von der »Beständigkeit der Wärmesummen«, das heutzutage die wichtigste Grundlage der ganzen Thermochemie bildet. Er spricht es folgendermaassen aus (8): »Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant; es mag die Verbindung direkt oder indirekt und zu wiederholten Malen geschehen.« Einen allgemeinen Beweis hierfür aufzustellen, hielt HESS nicht für nöthig: »Dieser Grundsatz ist so einleuchtend, dass, wenn ich ihn nicht schon für hinreichend hielte, ich keinen Anstand nehmen würde, ihn als Axiom aufzustellen.« Die Ursache dieser Festigkeit der Ueberzeugung liegt ohne Zweifel in der damals fast allgemein verbreiteten Anschauung von der Natur der Wärme als eines Stoffes, dessen Menge durch keinen natürlichen Vorgang vermehrt oder vermindert werden kann, welche Hypothese für die Entwickelung der Calorimetrie eine Zeit lang sehr gute Dienste geleistet hat. In der That ist der HESS'sche Grundsatz so lange richtig, als man von den mechanischen Wirkungen chemischer Processe absieht, für specielle Fälle (z. B. bei Vorgängen unter constantem Druck) auch darüber hinaus. Die direkte experimentelle Bestätigung lieferte HESS durch die Messung der Neutralisationswärmen, die Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt mit überschüssiger Ammoniaklösung (oder Kalilauge, Natronlauge u. s. w.) ergiebt. Es erwies sich dabei für die gesammte, durch Verdünnung und nachfolgende Neutralisation entwickelte Wärmemenge als gleichgültig, bis zu welchem Grade man die Schwefelsäure zuerst mit Wasser verdünnte, ehe man sie neutralisirte.

Dasselbe Gesetz leitete HESS bei allen seinen theoretischen Erwägungen und gab ihm das Mittel, die Wärmeentwicklungen auch für solche Processe zu berechnen, die gar nicht direkt ausgeführt werden können. So sprach

er die mit den damaligen Ansichten in Widerspruch stehende wichtige Folgerung aus, dass ein zusammengesetzter Stoff bei der Verbrennung weniger Wärme entwickeln muss, als seine Bestandtheile einzeln genommen (9), welcher Gedanke wenige Jahre später von HELMHOLTZ (10) näher ausgeführt wurde.

Indess waren die experimentellen Hilfsmittel der Forschung damals noch zu wenig ausgebildet, um feinere Gesetzmässigkeiten nachzuweisen. Sie führten HESS zu dem in seiner Allgemeinheit unrichtigen Resultat, dass verschiedene Basen (Kali, Natron, Ammoniak, Kalkmilch) mit der nämlichen Säurelösung immer die gleiche Neutralisationswärme ergeben, und zwar absteigend von Schwefelsäure zu Salpetersäure und Salzsäure. Hieraus erklärt er das von ihm entdeckte und später noch in allgemeinerem Umfang bewährte, wenn auch nicht absolut gültige Gesetz der Thermoneutralität (11), welches besagt, dass bei der Vermischung zweier Lösungen neutraler Salze (z. B. Calciumnitrat und Kaliumsulfat), die durch gegenseitige Zersetzung zwei neue Salze erzeugen, keine Wärmeentwicklung auftritt; denn wenn alle Basen mit der nämlichen Säure die gleiche Wärmemenge entwickeln, so kann die Verdrängung einer Base durch eine andere offenbar keinen thermochemischen Effekt liefern. Bei diesem Anlass wirft er eine andere principielle Frage auf, die für die weitere Entwicklung der Thermochemie von höchster Bedeutung geworden ist. Wenn alle Basen mit der nämlichen Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln, »so können wir dennoch nicht annehmen, dass ihre Verwandtschaften gleich seien, indem die Thatsachen das Gegentheil beweisen. Man könnte also vermuthen, dass die entwickelte Wärme nicht das Maass der Verwandtschaft sei, und das ist sicher die Aufgabe, die am meisten verdient, unter richtigem Gesichtspunkt aufgefasst zu werden.«

Die Frage nach der chemischen Verwandtschaft hat

von jeher das Cardinalproblem der Chemie gebildet; doch konnte seine Lösung so lange nicht in Angriff genommen werden, als eine Definition des Begriffes der chemischen Verwandtschaft fehlte. Fasst man die Verwandtschaft (Affinität) im Sinne einer Arbeit auf, wie das z. B. JULIUS THOMSEN in seinen älteren Schriften gethan hat, so kann dieselbe durch die Wärmeentwicklung gemessen werden; fasst man aber, wie es gegenwärtig ziemlich allgemein geschieht, die Verwandtschaft im Sinne einer Kraft auf, so dass die stärkere Verwandtschaft immer die schwächere überwindet, so lässt sich aus der entwickelten Wärme allein kein Maass für sie gewinnen. Die nahe liegende und lange Zeit für allgemein richtig angenommene Voraussetzung, zu der auch HESS gelangt, dass der grösseren Wärmeentwicklung auch die grössere chemische Kraft entspricht, hat sich in der Folge, wenn auch in vielen, so doch nicht in allen Fällen, als stichhaltig erwiesen.

Neben HESS haben die ungefähr gleichzeitigen Arbeiten von ANDREWS (12), GRAHAM (13), ABRIA (14), WOODS (15) u. A. zur Sammlung thermochemischen Materials beigetragen, ohne dass gerade aus den einzelnen neu festgestellten Thatsachen Gesichtspunkte von besonderer Bedeutung hervorgegangen wären. Der von ANDREWS ausgesprochene Satz, dass verschiedene Säuren bei der Neutralisation mit der nämlichen basischen Lösung immer dieselbe Wärmeentwicklung ergeben, welcher offenbar auch zur Erklärung der Thermoneutralität geeignet ist, leidet an derselben Einseitigkeit, wie der gerade entgegengesetzte oben erwähnte HESS'sche Satz, und zeigt den verhältnissmässig geringen Grad von Zuverlässigkeit der damaligen Messungsmethoden.

In dieser Beziehung wurde erst durch FAVRE und SILBERMANN der nächste wichtige Schritt eingeleitet, der auch bei dem Umfang und der Sorgfalt der von ihnen angestellten Messungen von entsprechendem Erfolge be-

gleitet war. Die grosse Arbeit von FAVRE und SILBERMANN: »Ueber die Wärmeentwicklung bei chemischen und molekularen Vorgängen« zerfällt in fünf Hauptabschnitte. Im ersten (16) wird zunächst ihr neues Verbrennungscalorimeter beschrieben, ein Wassercalorimeter mit einer besonderen Verbrennungskammer für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper. Die Grösse der gemessenen und corrigirten Verbrennungswärme ist immer auf 1 Grm. des verbrannten Stoffes bezogen und in Grm.-Calorien ausgedrückt. So ergab sich für die Verbrennungswärme von 1 Grm. Wasserstoff in Sauerstoff im Mittel 34462 Cal., dagegen in Chlor nur 23783 Cal. Die Schwankungen der von DULONG für die Verbrennung von Kohle erhaltenen Zahlen erklärten FAVRE und SILBERMANN durch die unvollständige Verbrennung, indem nicht alle Kohle zu Kohlensäure, sondern ein je nach den Umständen verschiedener Theil derselben zu Kohlenoxyd verbrennt. Man erhält also durch die direkte Messung des calorimetrischen Effekts nicht die ganze Verbrennungswärme, sondern dieselbe vermindert um den Betrag der Verbrennungswärme des gebildeten Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd. Um den Fehler zu eliminiren, bestimmten sie zunächst durch einen besonderen Versuch die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd in Sauerstoff zu Kohlensäure und fanden für 1 Grm. Kohlenoxyd 2403 Cal. Durch Berücksichtigung dieser Wärmemenge ergab sich für die vollständige Verbrennungswärme von 1 Grm. Holzkohle zu Kohlensäure der Betrag von 8080 Cal. Ihre Schlüsse gehen aber noch weiter. Aus der für die Verbrennungswärme von 1 Grm. Kohlenoxyd angegebenen Zahl ergiebt sich für diejenige Menge ($\frac{7}{3}$ Grm.) Kohlenoxyd, in welcher 1 Grm. Kohlenstoff enthalten ist, die Verbrennungswärme $2403 \cdot \frac{7}{3} = 5607$ Cal., und durch Subtraktion dieser Zahl von 8080 folgt die Verbrennungswärme von 1 Grm. Holzkohle zu Kohlenoxyd: 2473 Grm., wenn man das »Princip der successiven Wärmen« als

richtig annimmt, welches FAVRE und SILBERMANN, wie früher HESS, ohne besondere Begründung als evident hinstellen. Doch beweisen sie die Richtigkeit dieser Ueberlegung noch besonders dadurch, dass sie durch Variirung der Versuche immer wieder zu denselben Zahlen gelangen. Auffallend finden sie den Umstand, dass die Kohle bei der Aufnahme des ersten Sauerstoffäquivalents beträchtlich weniger Wärme entwickelt, als bei der Aufnahme des zweiten, und sprechen die Ansicht aus, dass diese Differenz wahrscheinlich nicht existiren würde, wenn man die Wärme kennte, die dazu dient, um die Kohle zu vergasen, bezw. in denjenigen Zustand zu bringen, wo sie sich mit Sauerstoff verbinden kann.

Andere Modifikationen des Kohlenstoffs (Graphit, Diamant) liefern verschiedene Verbrennungswärmen; also bedingt der Uebergang einer Modifikation in eine andere eine Entwicklung bezw. Absorption von Wärme. Desgleichen wurde die Verbrennungswärme verschiedener Kohlenwasserstofte, sowie von Aethern, Alkoholen, fetten Säuren, endlich von Schwefel in verschiedenen Modifikationen bestimmt und dabei auch nach stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten gesucht, die indessen wegen der allen Daten zu Grunde gelegten unzweckmässigen Gewichtseinheit (1 Grm. des verbrannten Stoffes) nicht klar hervortreten können, da bei jeder Vergleichung der Verbrennungswärme homologer Verbindungen mehr oder weniger complicirte Umrechnungen von der Art der oben durchgeführten vorgenommen werden müssen. Doch verdient noch besondere Erwähnung die Berechnung der Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus Schwefel und Kohle, als der erstmaligen Constatirung einer Verbindung, die sich unter Wärmeabsorption aus ihren Elementen zusammensetzt. Da die Verbrennungswärme von 1 Grm. rhombischen Schwefel zu 2220 Cal., die von 1 Grm. Holzkohle zu 8080 Cal. gefunden wurde, so würde die gesonderte Verbrennung der in 1 Grm. Schwefel-

kohlenstoff (CS_2) enthaltenen Mengen Schwefel und Kohle ergeben:

$$\frac{32}{38} \cdot 2220 + \frac{6}{38} \cdot 8080 = 3146{\cdot}3 \text{ Cal.},$$

während die Verbrennungswärme von 1 Grm. Schwefelkohlenstoff 3400·5 beträgt. Die Differenz dieser Wärmemengen: 254·2 müsste also absorbirt werden, wenn sich rhombischer Schwefel und Holzkohle direkt zu Schwefelkohlenstoff verbinden könnten. FAVRE und SILBERMANN finden die Erklärung dieses Resultates schwierig, und äussern ihre Ansicht nur kurz dahin, dass die Wärme, welche von den Elementen Schwefel und Kohle aufgenommen werden muss, um denjenigen Zustand anzunehmen, der ihre Verbindung ermöglicht, den Betrag der Wärmeentwicklung bei der eigentlichen Verbindung (die sie als nothwendig positiv voraussetzen) übersteigt.

Der zweite Abschnitt (17) der Arbeit enthält die Messung einer Anzahl von Zersetzungswärmen, zunächst Stickstoffoxydul (N_2O). Da die Verbrennung von Kohle in Stickstoffoxydul eine grössere Wärmeentwicklung liefert als in reinem Sauerstoff, so folgt, dass die Zersetzung von Stickstoffoxydul in Sauerstoff und Stickstoff von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die im Mittel zu 1154 Cal. für 1 Grm. gebildeten Sauerstoff berechnet wird. Die direkten Versuche, in denen Stickoxydul durch die Hitze verbrennender Kohle zersetzt wurde, ergaben den Werth 1090·5 Cal., in angenäherter Uebereinstimmung. Die Erklärung für die positive Wärmeentwicklung bei der Zersetzung finden die Verfasser in der dabei eintretenden Volumencontraction des Sauerstoffs, der im *status nascens*, so wie er unmittelbar aus der Zersetzung des Stickoxyduls hervorgeht, das doppelte Volumen von demjenigen einnimmt, welches er im freien Zustand besitzt. Ferner wird die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2), sowie von Silberoxyd (Ag_2O) gemessen. Letztere ist negativ, für

1 Grm. gebildeten Sauerstoff 320·8 Cal., also haben wir hier einen chemischen Process, der unter Wärmeabsorption erfolgt. Doch sind die Verfasser der Ansicht, dass die eigentliche Zersetzung, wie in den vorigen Fällen, unter positiver Wärmeentwicklung verläuft, und dass die Aufnahme von Wärme nur dem Uebergang des Sauerstoffs aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand zuzuschreiben ist. Die Zersetzungswärmen von kohlensaurem Kalk ergeben sich je nach der Modifikation (Kalkspath, Aragonit) verschieden.

Die folgenden drei Abschnitte (18) stehen den beiden ersten an Bedeutung etwas nach. Das Quecksilbercalorimeter, welches im ersten derselben zu ausgedehnter Anwendung kommt, ist, wie J. THOMSEN zuerst nachgewiesen hat, mit erheblichen Fehlerquellen behaftet. Gemessen wurden Lösungs-, Hydratations- und Neutralisationswärmen in wässrigen Lösungen, ferner Verbindungswärmen von Metallen mit Sauerstoff und den Halogenen, specifische und latente Wärmen, Compressions- und Condensationswärmen von Gasen, wobei jedoch der Einfluss der äusseren Arbeit nicht genügend berücksichtigt werden konnte.

Wichtiger ist die im vierten Abschnitt vollzogene Umrechnung der bisher auf 1 Grm. eines Stoffes bezogenen Wärmeentwicklung auf die Gewichtsäquivalente der reagirenden Stoffe, von den Verfassern als »Wärmeäquivalent« bezeichnet, die erst eine bequeme Vergleichung der thermochemischen Effekte verschiedener Reactionen ermöglicht. Hier findet sich auch zum ersten Mal der für die Fortbildung der Theorie interessante Satz ausgesprochen, dass die beständigste Verbindung die ist, deren Bildung von der grössten Wärmeentwicklung begleitet ist, was an einzelnen Beispielen bestätigt wird. Das Phänomen der Thermoneutralität neutraler gelöster Salze führen FAVRE und SILBERMANN allgemeiner als von HESS (pag. 5) einerseits und von ANDREWS (pag. 6) andererseits ge-

schehen, auf den Umstand zurück, dass die Neutralisationswärme bei der Bildung eines löslichen Salzes sich additiv zusammensetzt aus zwei Gliedern, von denen das eine nur von der Natur der Säure, das andere nur von der Natur der Base abhängt. Für unlösliche Salze gelten im Allgemeinen andere Gesetze als für lösliche, da nur die Zustände in Lösungen miteinander vergleichbar sind. Man kann aber dieselben Gesetze auch für unlösliche Salze aussprechen, insofern man von ihrer Unlöslichkeit absieht, und gelangt so zu einer theoretischen Bestimmung der Neutralisationswärme unlöslicher Salze, bezogen auf einen idealen Lösungszustand. Den Abschluss des Werkes machen Untersuchungen über die chemischen Wirkungen der Sonnenstrahlen, besonders auf Chlor, und über elektrochemische Erscheinungen.

Fast gleichzeitig mit diesen letzten Untersuchungen von FAVRE und SILBERMANN veröffentlichte JULIUS THOMSEN, damals Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Kopenhagen, seine erste Abhandlung (19) über die »Grundzüge eines chemischen Systems« und eröffnete dadurch die lange Reihe der werthvollsten Beiträge zur Entwicklung der Thermochemie. Seine Ueberlegungen beruhen auf den Sätzen: »Die Intensität der chemischen Kraft ist in demselben Körper bei unveränderter Temperatur dieselbe« und »die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ist ein Maass für die durch den Process entbundene chemische Kraft«. In diesen Sätzen ist das Wort »Kraft«, wie es damals auch in anderm Zusammenhang häufig vorkam (Erhaltung der Kraft, lebendige Kraft) im heutigen Sinne von »Arbeit« genommen, und es ist damit nichts Anderes als das Princip der Erhaltung der Energie ausgesprochen, in seiner Anwendung auf chemische Vorgänge. Für die Grösse der in einer Verbindung enthaltenen chemischen Kraft braucht THOMSEN die Bezeichnung »thermodynamisches Aequivalent«, und gelangt so zu dem Satz, dass

die Wärmetönung einer Reaction (welches Wort THOMSEN einführt, um damit gleichzeitig Wärmeentwicklung, positive Wärmetönung, und Wärmeabsorption, negative Wärmetönung, zu bezeichnen) gleich ist der Differenz der thermodynamischen Aequivalente der Stoffe vor und nach der Reaction. Hierin ist das Gesetz der constanten Wärmesummen von HESS enthalten. Die Grösse der Wärmetönung bezieht THOMSEN auf die Gewichtsäquivalente der reagirenden Stoffe (Sauerstoff = 1) und auf Calorien, und schreibt zur Charakterisirung dieser Grösse die Molekularformeln der Stoffe, durch ein Komma getrennt, nebeneinander, das Ganze in eine runde Klammer eingeschlossen. So bedeutet (Pb, S, O_4) die Wärmetönung bei der Bildung eines Aequivalents schwefelsauren Bleioxyds aus seinen Elementen. Ausdrücklich hebt er den Unterschied in der Bedeutung folgender Symbole: (PbS, O_4), (Pb, SO_4), (PbO, SO_3) u. s. w. hervor. Bezeichnet man ferner das thermodynamische Aequivalent eines einzelnen Stoffes durch Einklammerung seiner Molekularformel, so ergiebt sich unmittelbar folgende Identität:

$$(Pb, S, O_4) = (Pb) + (S) + (O_4) - (PbSO_4).$$

Daraus der fundamentale Satz: »Ist die Summe der thermodynamischen Aequivalente der Bestandtheile der zu bildenden Verbindung grösser als das thermodynamische Aequivalent der Verbindung, so ist die Bildung der Verbindung von einer Wärmeentwicklung begleitet, im entgegengesetzten Fall tritt eine Absorption von Wärme ein.«

Aehnlich ist das Symbol der Lösungswärme und der Verdünnungswärme, z. B. (H_2SO_4, Aq) zu verstehen.

Die ferner noch von THOMSEN eingeführte Unterscheidung zwischen »isodynamen« und »heterodynamen« Körpern, je nachdem zwei verschiedene Körper gleiche oder verschiedene thermodynamische Aequivalente besitzen, musste sich in der Folge als unfruchtbar erweisen, weil die Vergleichung der thermodynamischen Aequivalente

verschiedener Systeme nur dann einen Sinn hat, wenn die Systeme auf irgend eine Weise in einander übergehen können.

Den theoretischen Erörterungen folgten bald experimentelle Untersuchungen (20) über die Verdünnungswärme von wässrigen Lösungen verschiedener Oxyde in wechselnden Concentrationen, nämlich Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Essigsäure, Weinsäure, endlich auch von Kali- und Natronlauge. Es sollte daran das von Hess aufgestellte »Gesetz der vielfachen Wärmeverhältnisse« (pag. 3) geprüft werden. Thomsen verfuhr in ganz derselben Art wie Hess, indem er verschiedene Hydrate dieser Lösungen mit einer grossen Menge Wasser mischte und die Wärmeentwicklung bestimmte. Um einer besonderen Messung der specifischen Wärme der Lösungen überhoben zu sein, gebrauchte er den Kunstgriff, die Wassermenge, welche zur Verdünnung einer Lösung diente, von etwas tieferer Temperatur als diese zu nehmen, und zwar so, dass die bei der Mischung entwickelte Wärme gerade hinreichte, um das Ganze auf die ursprüngliche Temperatur der Lösung zu bringen. Dann hat die entwickelte Wärme nur dazu gedient, um reines Wasser um ein bestimmtes Temperaturintervall (bei den Versuchen nicht über 1°) zu erwärmen. Das Gesetz von Hess wurde nicht bestätigt; denn das allgemeine Resultat lautet: Die Grösse der Wärmeentwicklung ist von der Natur des Oxyds und von der in dem Hydrat enthaltenen Wassermenge abhängig. Sie steigt mit der Menge des zugesetzten Wassers, ohne ihr proportional zu sein, und erreicht erst ein Maximum von bestimmbarer Grösse, wenn die Menge des Wassers unendlich gross wird. Dagegen ergab sich für das Gesetz der constanten Wärmesummen (pag. 4) eine ausgezeichnete Betätigung, als Thomsen die mit Hilfe dieses Gesetzes aus seinen Versuchen berechneten Hydratationswärmen der Schwefelsäure (H_2SO_4, H_2O), (H_2SO_4, $3H_2O$) und (H_2SO_4, $5H_2O$) mit den

direkten Messungen von FAVRE und SILBERMANN (21) verglich. Er versuchte dann auch für die gemessene Verdünnungswärme theoretische Gesetze aus atomistischen Vorstellungen abzuleiten, die indessen keine weitere Ausbildung erfahren haben.

Die nächste Experimentaluntersuchung stellte THOMSEN (22) an über das gegenseitige Verhalten der Oxyde in wässriger Lösung, indem er durch Messung der Wärmetönungen zu entscheiden suchte, ob sich eine Säure, wenn sie in wechselnder Menge mit einem basischen Oxyd gemischt wird, sich mit diesem in der Lösung in bestimmtem Gewichtsverhältniss verbindet. Durch die ausschliessliche Anwendung verdünnter Lösungen wurde der etwaige Einfluss der Verdünnungswärme eliminirt und damit zugleich auch die Frage nach der specifischen Wärme der angewandten Lösungen erledigt, da THOMSEN durch besondere Versuche nachweisen konnte, dass es bei der Wärmecapacität einer verdünnten Lösung genügt, nur die in ihr enthaltene Wassermenge zu berücksichtigen. Diese Untersuchungen haben deshalb eine hohe principielle Bedeutung, weil durch sie zum ersten Male gezeigt wird, wie sich die schwierige Frage nach der chemischen Beschaffenheit der Stoffe im Zustand der Lösung auf thermochemischem Wege behandeln lässt. Das Ergebniss war, dass THOMSEN dazu geführt wurde, die Säuren in zwei Klassen zu theilen: Die »vollständigen« und die »unvollständigen« Säuren. Erstere, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, vereinigen sich in einem einzigen constanten Gewichtsverhältniss, dem der Aequivalente, mit den Basen (Natron, Kali); ein etwaiger Ueberschuss, sei es der Säure oder der Base, bleibt unverbunden in der Lösung. Die bei der Vermischung eintretende Wärmetönung entspricht genau der Neutralisationswärme der eingetretenen Verbindung. Eine »unvollständige« Säure dagegen, wie Borsäure, Phosphorsäure, ist, selbst wenn sie im Ueberschuss zugesetzt wird,

nicht im Stande, die Basis in der wässrigen Lösung vollständig zu sättigen; denn die Wärmeentwicklung steigt stets mit der Menge der Säure, anfangs fast proportional, später langsamer. Daraus wird gefolgert, dass bei diesen Körpern die Masse eine ebenso bedeutende Rolle spielt, wie ihr specifischer Charakter. Nach späteren Messungen ist allerdings bekanntlich ein derartiger scharfer Unterschied zwischen vollständigen und unvollständigen Säuren nicht mehr aufrecht zu erhalten, aber es sind doch hierdurch zunächst die Grenzen festgelegt, zwischen denen sich die wirklichen Vorgänge abspielen.

Daran schloss sich die Frage nach dem Verhalten einer neutralen Salzlösung, zu welcher eine fremde Säure zugesetzt wird, falls beide Säuren »vollständige« Säuren sind, z. B. ein Aequivalent Kalinitrat versetzt mit einem Aequivalent Schwefelsäure, alles natürlich in verdünnter Lösung. Von vorneherein sind drei Möglichkeiten denkbar: Erstens: Das Salz wird gar nicht verändert. Dann darf gar keine Wärmetönung auftreten. Zweitens: das Salz wird von der Schwefelsäure vollständig zersetzt, indem sich Salpetersäure und Kalisulfat bildet. Dann muss die Wärmetönung gleich der Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren sein, bezogen auf die ganze Menge der vorhandenen Basis. Da nun (in neuerer Bezeichnung, $H = 1$ gesetzt) die Neutralisationswärmen

$$(\tfrac{1}{2} H_2SO_4 \text{ aq}, KHO \text{ aq}) = 15368 \text{ Cal.}$$
$$(HNO_3 \text{ aq}, KHO \text{ aq}) = 13144 \quad „$$

betragen, so müsste die Differenz 2224 Cal. sich entwickeln. Die dritte Möglichkeit endlich ist, dass das Salz von der Schwefelsäure nur theilweise zersetzt wird, und sich also nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes alle 4 Stoffe: Kalinitrat, Kalisulfat, Schwefelsäure und Salpetersäure gleichzeitig in der Lösung befinden. Dann ist die Wärmetönung kleiner als im vorigen Falle, nämlich gleich der Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren, bezogen auf die Menge des zersetzten

Salzes. THOMSEN fand nun bei der Ausführung des Versuches statt der oben berechneten 2224 Cal. nur 520 Cal. und schloss daraus, dass ein Aequivalent Kalinitrat durch ein Aequivalent Schwefelsäure zu einem gewissen Theil zersetzt wird. Die beobachtete Wärmeentwicklung stieg langsam, wenn die Menge der zugesetzten Schwefelsäure vergrössert wurde, erreichte aber niemals den vollen Betrag von 2224 Cal. Offenbar kann man aus der gemessenen Wärmeentwicklung die Menge des zersetzten Salzes bestimmen, und diese Berechnung ist so lange gänzlich unanfechtbar, als die Voraussetzung zutrifft, dass eben nur die genannten vier Stofle sich in der Lösung befinden. Freilich hat sich später gezeigt, dass weder in diesem noch in den meisten ähnlichen Fällen die Verhältnisse so einfach liegen.

THOMSEN versäumte nicht, die so vollzogene Analyse der Lösung eines Gemisches von Kalinitrat und Schwefelsäure für die Theorie der chemischen Verwandtschaft zu verwerthen. Bis dahin hatte sich die Verwandtschaftslehre gänzlich unabhängig von der Thermochemie entwickelt, und zwar im Wesentlichen nach zwei verschiedenen Seiten hin. Die eine, ältere Richtung war hauptsächlich vertreten von GEOFFROY (1718) und BERGMANN (23) (1783). Sie statuirte zwischen je zwei Stoffen eine bestimmte constante Grösse der chemischen Verwandtschaft, die sich bei allen chemischen Processen in der Art bethätigt, dass der Verlauf des Processes zur Befriedigung der stärksten Verwandtschaftstriebe führt; höchstens gestand man der Temperatur einen gewissen Einfluss auf die Stärke der Verwandschaft zu. Ihr Ziel war die Aufstellung von Verwandtschaftstabellen, für jeden Körper eine besondere, in welchen alle chemischen Stoffe je nach der Grösse ihrer Verwandtschaft mit dem betreffenden Körper geordnet erscheinen, so dass jeder Stoff alle folgenden aus ihren Verbindungen mit dem Körper austreibt, während umgekehrt er selber von jedem vorher-

gehenden ausgetrieben wird. Hierin liegt offenbar die Voraussetzung mit enthalten, dass alle chemischen Processe bis zur vollständigen Beendigung verlaufen. Gegen diese Annahme trat BERTHOLLET (24) mit seinem Werke über das chemische Gleichgewicht (1803) auf, in welchem ausgeführt ist, dass der Verlauf und die Beendigung einer Reaction wesentlich durch wechselnde Umstände bedingt wird, so namentlich durch die »chemische Masse« der wirkenden Stoffe, d. h. ihre Gewichtsmenge dividirt durch ihre »Sättigungscapacität« (Aequivalentgewicht), ausserdem aber durch physikalische Bedingungen, wie Temperatur, Aggregatzustand u. s. w. BERTHOLLET ging sogar schliesslich so weit, die Existenz von constant zusammengesetzten Verbindungen überhaupt zu negiren, indem er z. B. die Oxyde auf gleiche Stufe mit den Lösungen und Legirungen stellte und constante Gewichtsverhältnisse für Ausnahmen erklärte. Darin wurde er allerdings von PROUST gänzlich *ad absurdum* geführt, was leider auch den berechtigten Seiten seiner Theorie eine Zeit lang grossen Schaden zugefügt hat.

Der von THOMSEN constatirten Thatsache einer partiellen Zersetzung des Kalinitrats durch Schwefelsäure gegenüber ist natürlich die BERGMANN'sche Theorie in reiner Entwicklung nicht mehr aufrecht zu erhalten, da dieselbe die vollständige Verdrängung der schwächeren Säure fordern würde. Dagegen ladet die Theorie von BERTHOLLET zur Prüfung ein, und THOMSEN stellt die mathematische Bedingung dafür auf, dass, bei wechselnden Mengen zugesetzter Schwefelsäure, nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts die chemischen Massen, d. h. die Zahlen der Aequivalente beider Salzmengen, sich verahlten wie die der im Ganzen vorhandenen Säuremengen. Die Uebereinstimmung mit der Erfahrung ist, wie heute leicht zu übersehen, nicht in allen Richtungen zufriedenstellend, weshalb THOMSEN von ferneren Versuchen weitere Aufklärung erwartet.

Im Gegensatz zu diesen Erscheinungen, in welchen das Salz einer »vollständigen« Säure durch eine andere vollständige Säure zersetzt wird, zeigten ähnliche Versuche mit Salzen »unvollständiger« Säuren (doppelt borsaures Natron, dreifach phosphorsaures Natron), dass sie schon von 1 Aequivalent Schwefelsäure vollständig zersetzt werden.

Durch diese Resultate angeregt, wandte sich THOMSEN nun dem näheren Studium der chemischen Verwandtschaft oder Affinität zu und suchte als der erste dieselbe auf thermochemischem Boden zu begründen. Ihn leitete dabei die alte Erfahrung, dass die energischsten Reactionen in der Regel diejenigen sind, welche mit der grössten Wärmeentwicklung verlaufen. Er argumentirte (25) also: »Affinität ist die Kraft, welche die Bestandtheile einer Verbindung zusammenhält. — Um eine Verbindung zu zersetzen, d. h. um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft nothwendig, deren Grösse durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandtheilen her vortritt.« Da nun die stärkere Kraft die schwächere überwindet, so gehen die Veränderungen im Sinne der stärkeren Affinität vor sich, und daraus folgt der Grundsatz: »Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.« Dabei beruft sich THOMSEN auf den Satz der Mechanik, dass beim Eintritt einer Bewegung die »Summe der statischen Momente« aller Kräfte positiv ist, übersieht freilich den generellen Unterschied, der darin besteht, dass die durch den Eintritt der Bewegung erzeugte kinetische Energie ihrem Wesen nach nur positiv sein kann, weil sie in der Ruhelage Null ist, während dies bei der Wärme-Energie nicht zutrifft. Vielmehr liegt in der Annahme, dass die Affinität, wenn man sie durch die Wärmetönung definirt, zugleich auch den Sinn der chemischen Kräfte ergiebt, eine unbewiesene Voraussetzung.

Wäre übrigens der obige Grundsatz strenge richtig, so wäre auch nicht einzusehen, weshalb seine Gültigkeit sich nur auf Wirkungen von »rein chemischer Natur« und nicht auch auf physikalische, z. B. Lösungsvorgänge erstrecken sollte; denn die Bedingung der rein chemischen Wirkungen, die THOMSEN selber dahin erläutert, dass sie Verbindungen der Stoffe nach constanten Gewichtsverhältnissen darstellen, spielt ja bei der Ableitung des Grundsatzes gar keine Rolle.

So wenig also dieser Satz in seiner allgemeinen Bedeutung zu rechtfertigen ist, so entspricht er immerhin einer grossen Reihe von einzelnen Thatsachen, und ist daher auch eine Zeit lang der Entwicklung der Verwandtschaftslehre förderlich gewesen. THOMSEN weist zunächst seine Gültigkeit für einige Sauerstoffverbindungen nach, indem er die Oxydationswärmen verschiedener Metalle nach der Grösse ordnet: es folgen sich, von geringeren zu höheren Werthen der Wärmeentwicklung fortschreitend: Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Eisen und Zinn. Da nun die Oxydationswärme des Wasserstoffs zwischen der des Bleis und der des Eisens liegt, so folgt, dass Eisen und Zinn Wasserdampf zersetzen können, während die übrigen Oxyde durch Wasserstoff reducirt werden. Aehnlich werden die Affinitäten der Metalle zu den Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und in Reihen geordnet, welche stark an die alten BERGMANN'schen Verwandtschaftstafeln erinnern; in der That muss ja nach dieser Anschauung jeder chemische Process bis zur vollständigen Verdrängung der schwächeren Affinität führen.

Umgekehrt kann man aus der Thatsache, dass ein Stoff eine bestimmte Verbindung zersetzt, einen Rückschluss auf die Bildungswärme dieser Verbindung machen, wofür mannigfache Beispiele angeführt werden. Recht gut fügen sich auch dem Grundsatz die spontanen Zersetzungen, welche mit Wärmeentwicklung erfolgen, wie die von

Knallmetallen, Chlorstickstoff, oxalsaurem Silberoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und chlorsaurem Kali, schlecht aber die, welche unter Wärmeabsorption erfolgen. Für diesen Fall ist es nöthig, eine Einschränkung des Grundsatzes vorzunehmen, — eine Aufgabe, der sich in der Folge besonders BERTHELOT gewidmet hat.

Unter BERTHELOT's zahlreichen thermochemischen Untersuchungen ist die erste (26) wesentlich theoretischen Inhalts, sie behandelt hauptsächlich das aus der mechanischen Wärmetheorie entspringende »Princip der Wärmeäquivalenz der chemischen Umwandlungen«, in welchem gesagt wird, dass die Wärmeentwicklung ausser von der geleisteten äusseren Arbeit (deren Einfluss auf die chemische Wärmetönung hier zum ersten Mal betont wird) einzig und allein abhängt von dem Anfangszustand und dem Endzustand des Systems, und zwar nicht nur von den chemischen, sondern auch von allen physikalischen Bedingungen dieser beiden Zustände, so namentlich von der Temperatur und vom Aggregatzustand der einzelnen Stoffe. Es müssen also verschiedene Werthe für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs erhalten werden, je nachdem die Verbrennung bei constantem Volumen, also ohne äussere Arbeitsleistung, oder mit äusserer Arbeitsleistung erfolgt, oder je nachdem das gebildete Wasser als Dampf oder als Flüssigkeit, wärmer oder kälter erhalten wird. Daher ist auch ganz allgemein die chemische Wärmetönung abhängig von der Temperatur, und zwar gilt hier offenbar folgendes, schon früher von KIRCHHOFF (27) ausgesprochenes Gesetz: Der Unterschied, der sich in der Wärmetönung zeigt, je nachdem die Reaction bei einer tieferen Temperatur t oder einer höheren Temperatur T vorgenommen wird, ist gleich der Differenz der Wärmemenge, welche das System vor der Reaction, und der, welche das System nach der Reaction von t auf T° erwärmt. Von diesem Satz macht BERTHELOT sehr ausgedehnte und verschiedenartige Anwendungen.

Sodann sucht er, um vergleichbare chemische Vorgänge und Wärmeentwicklungen zu erhalten, den Einfluss der physikalischen Umstände, besonders der Temperatur, zu eliminiren. Da nun dieser Einfluss nach dem eben ausgesprochenen Satze wesentlich bedingt ist durch die Differenz der specifischen Wärme des Systems vor und nach der Reaction, wobei die specifische Wärme selber im Allgemeinen von der Temperatur abhängt, so handelt es sich darum solche Zustände der Systeme in Vergleich zu bringen, in denen die specifische Wärme der Körper weder durch eine Temperaturänderung noch durch eine chemische Reaction beeinflusst wird. Diesen Bedingungen kommt der Gaszustand am nächsten, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, weshalb BERTHELOT die Vermuthung ausspricht, dass bei geeigneter Temperaturerhöhung die specifischen Wärmen aller Gase constant sind und auch durch chemische Reactionen nicht beeinflusst werden. Dann ist die Reactionswärme thatsächlich unabhängig von der Temperatur, und man erhält die wahre chemische Wärmetönung *(chaleur atomique de combinaison)*, welche allein zur Vergleichung verschiedener chemischer Vorgänge herangezogen werden darf. Ein anderer Fall, in welchem die specifische Wärme wenig oder gar nicht von der Temperatur beeinflusst wird, findet sich verwirklicht auf der entgegengesetzten Seite, im festen Aggregatzustand, also bei genügender Erniedrigung der Temperatur. Auch in diesem Zustand sind also chemische Processe und Wärmetönungen vergleichbar. Die Frage, ob man auf diesem zweiten Wege zu der nämlichen wahren chemischen Wärmetönung gelangt, wie auf dem ersten, wirft BERTHELOT auf, lässt sie aber offen. Die chemischen Vorgänge in Lösungen sind nur dann vergleichbar, wenn man sorgfältig auf die Herstellung der nämlichen physikalischen Bedingungen bedacht ist. Das kann namentlich geschehen durch gleichmässige Anwendung von sehr verdünnten Lösungen, die eine Art

von molekularer Disgregation zeigen, welche die physikalischen Unterschiede zum grossen Theil verschwinden lässt. Hieran knüpft sich eine Reihe weiterer einzelner Betrachtungen und Spekulationen, unter welchen besonders eine hervorgehoben zu werden verdient, die in der Folge für die Bestimmung der Bildungswärme organischer Verbindungen von grösster Bedeutung geworden ist; sie basirt auf dem leicht zu beweisenden Satze: »Die Differenz der Verbrennungswärmen zweier chemisch äquivalenter Systeme ist gleich der Wärmeentwicklung, die dem Uebergang des einen Systems in das andere entspricht.«

Mit einer zweiten, sehr umfangreichen Abhandlung betritt BERTHELOT (28) das Gebiet der Verwandtschaftslehre, und zwar genau von der nämlichen Seite wie vorher THOMSEN. Er unterscheidet zunächst die »endothermischen« und die »exothermischen« Vorgänge. Die letzteren findet er ohne Weiteres begreiflich, von den ersten sagt er: »Man darf nicht glauben, dass die Wärme durch den einfachen Vorgang der Annäherung der Moleküle absorbirt wird; die Absorption entspricht vielmehr einer Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die genannten Moleküle nach einer besonderen Anordnung zu disponiren.« Hier ist der Standpunkt vollständig ausgedrückt, von welchem aus BERTHELOT alle endothermischen Vorgänge auf exothermische zurückzuführen suchte. Allerdings stiess er schon damals in gewissen Fällen auf Schwierigkeiten, die ihm aber nicht unüberwindlich erschienen. Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, fassen wir BERTHELOT's Theorie in die von ihm später (29) formulirten drei Principien zusammen:

I. »Princip der molekularen Arbeiten: Die Menge der bei irgend einem Vorgang entwickelten Wärme ist das Maass der gesammten dabei geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten.« Dieser Satz dürfte mit mehr Recht eine Definition, als ein Princip genannt werden.

II. »Princip der Wärmeäquivalenz der chemischen Umwandlungen: Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper, das sich in einem bestimmten Zutand befindet, physikalische oder chemische Aenderungen erleidet, die es in einen neuen Zustand überführen, ohne dass irgend eine äussere mechanische Wirkung eintritt, so hängt die Menge der bei diesen Veränderungen entwickelten oder absorbirten Wärme allein vom Anfangs- und vom Endzustand des Systems ab, und nicht von der Natur und der Reihenfolge der Zwischenzustände.« Dies Princip entspricht ganz dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie.

III. »Princip der grössten Arbeit: Jede chemische Aenderung, die sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach der Bildung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welches die meiste Wärme entwickelt.« Durch diesen Satz soll das Problem der chemischen Verwandtschaft gelöst werden; er hat sich indessen in der Folge nicht als allgemein gültig erwiesen. Dass seine Durchführung in reinem Sinne nicht thunlich ist, erkannte BERTHELOT schon von vornherein durch die Ausschliessung der »Dazwischenkunft einer fremden Energie« an, und diese Klausel bot ihm lange Zeit hindurch eine Handhabe, um die an verschiedenen Stellen auftauchenden thatsächlichen Widersprüche im Sinne seines Princips zu erledigen. So ist auch ein grosser Theil der hier besprochenen ausgedehnten Arbeit der Erläuterung der Fälle gewidmet, in welchen das Auftreten einer fremden Energie die Forderungen des Princips der grössten Arbeit modificirt. Ihre Bedeutung wird folgendermaassen erörtert: Ein System, in welchem bereits die grösste Wärme entwickelt ist, besitzt nicht mehr in sich selbst die Energie, die nothwendig ist, um eine neue Umwandlung herbeizuführen. Jede solche Umwandlung erfordert daher eine Arbeit, die nur von Aussen kommen kann. Als fremde Energien bezeichnet BERTHELOT die

von Aussen zugeführte Wärme, die Elektricität, die Lichtstrahlen, die chemisch wirksamen Strahlen, doch kommt er damit noch nicht aus. Um die chemischen Vorgänge in Lösungen zu erklären, die mit Temperaturerniedrigung verknüpft sind, wie z. B. die Einwirkung von Schwefelsäure auf neutrales Natriumsulfat, wobei sich eine Quantität saures Salz bildet, führt er eine neue fremde Energie ein, die er als »Disgregationsenergie« bezeichnet. Abgesehen davon, dass die Existenz einer solchen Energieart gar nicht nachgewiesen werden konnte, bedeutet dies Verfahren nicht mehr eine Einschränkung, sondern eine Durchbrechung des Princips der grössten Arbeit. Denn es wird hierdurch ausgesprochen, dass selbst bei Ausschluss jeder äusseren Wirkung nicht die Wärmeentwicklung allein für den Verlauf eines chemischen Processes entscheidend ist, sondern dass ausserdem noch ein anderer, und zwar ein gänzlich uncontrollirbarer Faktor mitwirkt, da seinem Einfluss von vornherein gar keine Grenzen gezogen sind. Daher ist ersichtlich, dass man allerdings hiermit alle in Lösungen unter beliebig grosser Wärme-Absorption erfolgenden chemischen Vorgänge erklären kann, dass man aber gleichzeitig in keinem einzigen Falle mehr im Stande ist, auf Grund des Princips der grössten Arbeit eine bestimmte Voraussage über den Verlauf eines Processes zu machen. Dies zeigt sich auch deutlich durch die Schwierigkeit, die BERTHELOT darin findet, von dem Zustandekommen des chemischen Gleichgewichts in einer Lösung, n welcher zwei gerade entgegengesetzte Wirkungen sich compensiren, auf Grund seines dritten Princips Rechenschaft zu geben. Das beste Beispiel hierfür bot die von BERTHELOT (30) selber in Gemeinschaft mit PÉAN DE ST. GILLES genau untersuchte partielle Zersetzung von zusammengesetzten Estern und Wasser in Säuren und Alkohole. Da nämlich von den beiden entgegengesetzten chemischen Vorgängen (Bildung und Zersetzung der Ester) nothwendig der eine unter Wärmeabsorption, der andere

unter Wärmeentwicklung erfolgt, deren Betrag allerdings in dem vorliegenden Falle sehr gering ist, so würde das Princip der grössten Arbeit die vollständige Beendigung des Prozesses in der Richtung des exothermischen Vorganges fordern. Das thatsächliche Eintreten eines mittleren, scharf zu bestimmenden Gleichgewichtszustandes erklärt BERTHELOT durch die Dazwischenkunft der nur zu diesem Zweck erfundenen Disgregationsenergie, und fügt daran eine ausführliche, im Einzelnen schwer verständliche Erläuterung, die indess zu keiner zahlenmässig formulirbaren Beziehung führt. Auf diesem Standpunkt ist BERTHELOT (31) seitdem im Wesentlichen stehen geblieben, während auf der anderen Seite das Studium derartiger Gleichgewichtszustände in Lösungen oder Gasgemischen, welche zwei entgegengesetzten, sogen. »reciproken« Reactionen entsprechen, mächtige Fortschritte machte und dadurch dem Princip der grössten Arbeit schon heute den grössten Theil seines Ansehens genommen hat (32).

Den nächsten Anstoss in dieser Richtung gaben die Untersuchungen von J. THOMSEN (33) (1869) über die Einwirkung der Salpetersäure auf schwefelsaures Natron in stark verdünnter Lösung. Es waren im Wesentlichen dieselben Versuche wie die älteren schon oben besprochenen, doch in mehrfacher Beziehung verbessert, zunächst durch ein vollkommeneres Calorimeter, welches die Genauigkeit der Angaben bis auf mindestens $\frac{1}{2}$% verbürgte, sodann durch eine genauere Rücksichtnahme auf die verschiedenartigen chemischen Processe, die sich in der Lösung abspielen, und deren jedem eine bestimmte Wärmetönung zukommt. Zur Analyse dieser Vorgänge zog THOMSEN die Wärmetönung bei folgenden 7 einzelnen Reactionen in Rechnung:

1. Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure durch Natron

$$(\tfrac{1}{2}SO_4H_2\ aq,\ NaOH\ aq) = 15689\ cal. \quad (H = 1\ Grm.)$$

2. Die Neutralisationswärme der Salpetersäure durch Natron

$$(NO_3H\ aq,\ NaOH\ aq) = 13617\ cal.$$

(Differenz der beiden Neutralisationswärmen: 2072 cal.)

3. Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure. (Wärmeabsorption, welche mit der Menge der zugesetzten Salpetersäure gegen den eben berechneten Betrag von 2072 cal. hin wächst.)

4. Die Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure. (Wärmeentwicklung.)

5. Uebersättigung des schwefelsauren Natrons durch Schwefelsäure. (Ziemlich bedeutende Wärmeabsorption.)

6. Uebersättigung des salpetersauren Natrons durch Salpetersäure. (Kleinere Wärmeabsorption.)

7. Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpetersäure. (Unmessbar kleine Wärmetönung.)

Wenn nun eine Quantität schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure bis zu einem bestimmten Grade zersetzt wird, so kommen bei dieser Reaction eine Reihe einzelner Vorgänge ins Spiel, von der Art wie sie oben angeführt sind. Jeder derselben liefert eine bestimmte Wärmetönung, und die algebraische Summe aller dieser Wärmetönungen entspricht der gesammten Wärmetönung bei der Zersetzung. Man kann also durch die Messung der letzteren den Grad der Zersetzung, und mithin die Art des chemischen Gleichgewichts berechnen. Thomsen zeigte nun vor allen Dingen, dass das chemische Gleichgewicht unabhängig ist von der Beschaffenheit des Anfangszustandes, wenn nur die Mengen der aufeinander reagirenden Stoffe bestimmt sind. Liess er z. B. auf 1 Grm. Aequivalent salpetersaures Natron 1 Aequivalent Schwefelsäure wirken, so erhielt er eine Wärmeentwicklung von 288 cal.; dagegen ergab die Zersetzung von 1 Aequivalent schwefelsaures Natron durch 1 Aequivalent Salpetersäure eine Wärmeabsorption von 1752 cal. Nimmt man nun an, dass

die Endzustände in beiden Fällen gleich sind, so muss die Differenz dieser beiden Beträge:

$$288 - (-1752) = 2040 \text{ cal.}$$

der Wärmeentwicklung bei der vollständigen Umwandlung von salpetersaurem Natron und Schwefelsäure in schwefelsaures Natron und Salpetersäure entsprechen. (Ob und in welcher Weise diese Umwandlung wirklich vollzogen werden kann, kommt gar nicht in Betracht, da es sich hier nicht um Affinitäten, sondern um Energieen handelt). In der That ist diese Zahl nahezu gleich der schon oben angegebenen Differenz von 2072 cal. zwischen den Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und der Salpetersäure, wodurch die Richtigkeit der Annahme bewiesen ist. Führt man nun, um den so constatirten Gleichgewichtszustand zu charakterisiren, die oben angedeutete Berechnung aus, so ergiebt sich folgendes Resultat: »Wenn gleiche Aequivalente Natron, Salpetersäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung aufeinander reagiren, so tritt $\frac{2}{3}$ des Natrons in Verbindung mit der Salpetersäure und $\frac{1}{3}$ mit der Schwefelsäure. Die Salpetersäure hat demnach ein doppelt so grosses Bestreben sich mit der Basis zu sättigen, als die Schwefelsäure, und ist also auf nassem Wege eine bedeutend stärkere Säure als diese.« Hiernach ist klar, dass die Neutralisationswärme, welche ja bei der Schwefelsäure bedeutend grösser ist als bei der Salpetersäure, nicht das allgemeine Maass für die Affinität der Säure zur Basis abgeben kann. Da THOMSEN das Wort Affinität schon früher (pag. 577) für einen anderen Begriff verwendet hatte, musste er hier, wo es sich nicht um die Wärmetönung, sondern um die chemische Verwandtschaft handelt, ein neues Wort dafür einführen: er nennt »Avidität« das Bestreben der Säure, sich zu neutralisiren. Danach ist die Avidität der Salpetersäure dem Natron gegenüber doppelt so gross wie die der Schwefelsäure. Gegenwärtig wird bekanntlich die Affinität ziemlich allgemein als Verwandtschaft aufgefasst und dadurch das Wort Avidität entbehrlich gemacht.

Nach der Constatirung der Thatsachen schritt THOMSEN zur Prüfung der Verwandtschaftstheorieen. Die Theorie von BERTHOLLET kann der Wirklichkeit nicht entsprechen; denn da sie die chemische Masse einfach proportional der Zahl der Aequivalente setzt, müsste sie das Theilungsverhältniss 1 : 1 statt 1 : 2 ergeben. Auch eine Verallgemeinerung dieser Theorie durch Hinzufügung einer gewissen multiplicativen Constanten zu dem Verhältniss der Aequivalentzahlen konnte nur in dem speciellen Fall, dass gleiche Aequivalente von Salz und Säure angewendet wurden, aber nicht im allgemeinen Fall zu einer Uebereinstimmung mit der Erfahrung führen, weil der Gleichgewichtszustand gar nicht abhängt von den Mengen der ursprünglich vorhandenen Verbindungen. Dagegen entsprach den beobachteten Thatsachen vollkommen die inzwischen von C. M. GULDBERG und P. WAAGE (34) ausgearbeitete Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände, die in gewissem Sinne die vollständige Lösung des Verwandschaftsproblems enthält und deren wichtigster Vorzug darin besteht, dass sie alle Bedingungen des chemischen Gleichgewichts auf die gleichzeitig in der Lösung wirklich vorhandenen Stoffe, nicht auf die ursprünglich angewandten Mengen derselben zurückführt. Nach dieser Theorie müssen in jedem chemischen Gleichgewichtszustand die Kräfte (THOMSEN sagt: »Energieen«) je zweier einander entgegenwirkenden Processe einander gerade gleich sein. Die Kraft aber, mit welcher ein Process sich geltend zu machen sucht, ist proportional den augenblicklich vorhandenen Mengen der Stoffe, deren Anwesenheit für sein Eintreten nothwendige Voraussetzung ist, und ausserdem einer gewissen nur von der Beschaffenheit des Processes abhängigen Constanten. Daraus ergiebt sich immer eine bestimmte Gleichung für das chemische Gleichgewicht. Wenn z. B. 4 Stoffe (Schwefelsaures Natron, Salpetersäure, salpetersaures Natron, Schwefelsäure), von denen sich je ein Aequivalent der beiden ersten in je ein Aequivalent

der beiden letzten umsetzen kann, zusammen in eine Lösung gebracht werden, so wird Gleichgewicht eintreten, nachdem sich etwa x Aequivalente wirklich umgesetzt haben. War nun die anfängliche Zahl der Aequivalente: α, β, γ, δ, so ist im Gleichgewichtszustand ihre Zahl: $\alpha - x$, $\beta - x$, $\gamma + x$, $\delta + x$, und die Kraft, mit der eine weitere Umsetzung sich geltend zu machen sucht: $k \cdot (\alpha - x) \cdot (\beta - x)$; ferner die Kraft, mit der die reciproke Umsetzung sich zu vollziehen strebt: $k' \cdot (\gamma + x) \cdot (\delta + x)$, also die Bedingung des Gleichgewichts:

$$(\alpha - x) \cdot (\beta - x) = const \times (\gamma + x) \cdot (\delta + x).$$

Der Werth der Constanten ist durch einen einzelnen möglichst einfachen Versuch zu bestimmen. Diese Formel fand THOMSEN für alle seine Versuche anwendbar. Dieselben beschränkten sich nicht auf den angeführten speciellen Fall, sondern wurden zunächst ausgedehnt (35) auf verschiedene Wasserstoffsäuren: Die des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan, indem zur Neutralisation jedesmal Natron verwendet wurde. Von diesen Säuren besitzt die erste wesentlich dieselbe Avidität wie die Salpetersäure, die übrigen geringere Aviditäten. Ebenso verglich THOMSEN (36) die Aviditäten verschiedener Sauerstoffsäuren: Schwefelsäure, Selensäure, Unterschwefelsäure, schweflige und selenige Säure. Keine derselben erreicht an Stärke die Salzsäure und die Salpetersäure, die Selensäure kommt sowohl in Avidität wie auch in Neutralisationswärme der Schwefelsäure sehr nahe. Zur Prüfung der Frage, ob die Avidität einer Säure von der Basis abhängig ist, untersuchte THOMSEN die Zersetzung der Lösungen verschiedener Chlormetalle (Kalium, auch Ammonium, Magnesium, Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer) durch Schwefelsäure, bezw. die Zersetzung der Sulfate durch Salzsäure, und fand, dass die Avidität der Schwefelsäure, verglichen mit Salzsäure, in den Alkalisalzen kleiner ist (etwa 0·51) als in den Salzen der Magnesiareihe (0·72), in jeder Gruppe aber sich nahezu constant verhält.

Wenn auch von diesen Schlussfolgerungen einige in späterer Zeit modificirt werden mussten, und sich namentlich die Vorgänge innerhalb einer Lösung noch als viel verwickelter herausgestellt haben, als THOMSEN ursprünglich angenommen hat (vergl. unten § 184), so ist doch durch die geschilderte Arbeit, und durch die Anwendung ihrer Resultate auf die GULDBERG-WAAGE'sche Theorie der entscheidende Anfang zu einer exakten Behandlung der Lehre von der chemischen Verwandtschaft gemacht worden. Immerhin bedeuten die THOMSEN'schen Untersuchungen noch keinen Fortschritt in der Lösung des Problems, die Verwandtschaftslehre thermochemisch zu begründen. Denn seine thermochemischen Messungen bezwecken lediglich die Analyse der thatsächlich stattfindenden chemischen Vorgänge; sie bieten aber nicht das Mittel, den chemischen Gleichgewichtszustand nach einem allgemeinen Princip im Voraus zu berechnen. In letzterer Hinsicht nahm THOMSEN bekanntlich noch im Wesentlichen den BERTHELOT'schen Standpunkt der »grössten Wärmeentwicklung« ein, der für die Erforschung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen gänzlich unfruchtbar ist. Nun zeigte zum ersten Mal die Theorie von GULDBERG und WAAGE, dass man von einem ganz anderen Standpunkt aus zu brauchbaren Resultaten gelangt; denn GULDBERG und WAAGE waren bei der Begründung ihrer Theorie garnicht von der Untersuchung der Wärmephänomene, sondern von atomistischen Vorstellungen ausgegangen. Daher konnte es eine Zeit lang scheinen, als ob die Thermochemie mit der Verwandtschaftslehre an sich garnichts zu thun hätte. Indess ergab sich bald, insbesondere durch die Untersuchungen von HORSTMANN (37) und von VAN'T HOFF (38), dass man die speciellen Vorstellungen von GULDBERG und WAAGE garnicht nöthig hat, um zu dem einfachen Ausdruck des von ihnen gefundenen Gesetzes zu gelangen, dass im Gegentheil dieses Gesetz sich an die allgemeinen Folgerungen reihen lässt, welche aus der Wärmetheorie wie für physi-

kalische, so auch für chemische Zustandsänderungen fliessen. Nur kann hier nicht mehr der erste Hauptsatz der Wärmetheorie als Ausgangspunkt dienen, — denn dessen Anwendung auf die Chemie ist durch die Forschungen THOMSEN's und BERTHELOT's bereits zum vollständigen principiellen Abschluss gebracht — sondern vielmehr der zweite Hauptsatz, der für den Begriff der Affinität von derselben Bedeutung ist wie der erste Hauptsatz für den der Wärmetönung. Doch wird es sich mehr empfehlen, die Einführung des zweiten Hauptsatzes erst in einem späteren Abschnitt, in der systematischen Darstellung, vorzunehmen.

II. Abschnitt.

Allgemeine Thatsachen und Definitionen.

1. Capitel. Temperatur. Dichte.

1. Der Begriff Wärme entspringt aus der Empfindung für Warm und Kalt. Ein quantitatives Maass für den Wärmezustand eines Körpers lässt sich aber aus der unmittelbaren Empfindung, die nur qualitative und je nach den äusseren Umständen veränderliche Resultate ergiebt, nicht ableiten; man benutzt zu diesem Zwecke eine andere, und zwar eine Bewegungs-Erscheinung, die erfahrungsmässig bei allen Körpern gleichzeitig mit der Erwärmung (unter constantem Druck) auftritt und den Vortheil einer genauen Messung darbietet: die Volumenänderung. Bei den meisten Substanzen ist mit der Erwärmung eine Volumenvergrösserung verbunden. Sonach lässt sich auch durch eine rein mechanische Beobachtung entscheiden, ob ein Körper wärmer oder kälter wird.

2. Wenn zwei Körper in Berührung gebracht werden, so beobachtet man häufig eine Erwärmung des einen und eine Abkühlung des andern, bis zu einer gewissen Grenze, wo jede Veränderung aufhört. Dann sagt man mit einem aus der Mechanik übertragenen Sprachgebrauch: Die Körper stehen im Wärmegleichgewicht. Die Zeit, welche

die Herstellung des Wärmegleichgewichts in Anspruch nimmt, ist nach den Umständen sehr verschieden, und wird im Folgenden immer ausser Betracht bleiben.

3. Wenn ein Körper *A* mit zwei andern Körpern *B* und *C* im Wärmegleichgewicht steht, so stehen auch *B* und *C* unter sich im Wärmegleichgewicht. Dieser Satz ist nicht aus dem Vorhergehenden zu beweisen, er ergiebt sich aber als nothwendige Folge aus dem anderen Satze, dass in einem System von sich wechselseitig berührenden Körpern immer ein allgemeines Wärmegleichgewicht möglich ist. Verbindet man nämlich die Körper *A*, *B*, *C* hinter einander zu einem Ringe, so dass jeder der drei Körper die beiden andern berührt, so besteht nach der Voraussetzung an den Berührungsstellen (*AB*) und (*AC*) Wärmegleichgewicht, folglich auch an der Stelle (*BC*); denn sonst würde überhaupt kein allgemeines Wärmegleichgewicht in dem System möglich sein.

4. Auf dem letzten Satz beruht die Möglichkeit, den Wärmezustand zweier Körper *B* und *C* zu vergleichen, ohne sie miteinander direkt in Berührung zu bringen, dadurch dass man jeden einzeln mit dem Körper *A* in Berührung bringt. Den Wärmezustand des Körpers *A* und jedes mit *A* im Wärmegleichgewicht befindlichen Körpers kann man definiren durch das Volumen von *A*, zweckmässiger noch durch die Differenz des Volumens und desjenigen Volumens, welches der Körper *A* einnimmt, wenn er sich mit schmelzendem Eis unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet. Ist die Einheit dieser Volumendifferenz so gewählt, dass sie gleich 100 wird, wenn sich *A* mit dem Dampfe siedenden Wassers unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet, so heisst sie die Temperatur in Grad Celsius in Bezug auf den Körper *A* als thermometrische Substanz. Zwei Körper von gleicher Temperatur stehen immer im Wärmegleichgewicht.

5. Die Temperaturangaben zweier verschiedener ther-

mometrischer Substanzen stimmen, ausser bei 0° und bei 100°, im Allgemeinen niemals überein, weshalb in der obigen Definition der Temperatur noch eine grosse Willkür herrscht. Dieselbe kann bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden durch die Benutzung der Erfahrung, dass die Gase, besonders die schwer condensirbaren, wie Wasserstoff, Luft, Sauerstoff, Stickstoff, als thermometrische Substanzen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereichs ganz übereinstimmende Temperaturangaben liefern. Da nun die genannten Gase auch in dem Verhalten ihres Volumens gegen Druckänderungen ein sehr einfaches Gesetz befolgen, so ist der Schluss gestattet, dass diese Regelmässigkeit auf einer besonders einfachen Constitution dieser Körper beruht, und dass es daher am rationellsten ist, die von diesen, den sogen. vollkommenen Gasen angegebene gemeinschaftliche Temperatur als Normaltemperatur zu definiren. Es müssen also die Angaben aller anderen Thermometer auf das Gasthermometer reducirt werden.

6. Für Wärmegrade, bei denen die Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht übereinstimmen, bleibt die Willkür in der Definition der Temperatur bestehen, da kein Grund vorliegt, ein bestimmtes Gas vor den andern zu bevorzugen. Eine vollkommen exakte Definition der Temperatur für alle Wärme- und Kältegrade wird erst möglich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie (s. unten § 148). Bis dahin wird daher nur von solchen Temperaturen die Rede sein, welche durch das Gasthermometer mit hinreichender Schärfe definirt sind.

7. Aus der Definition der Temperatur folgt, dass das Volumen V eines vollkommenen Gases bei constantem Druck proportional mit der Temperatur t zunimmt. Da ferner das Volumen bei constanter Temperatur nach dem Boyle'schen Gesetz umgekehrt proportional dem Druck

p ist, so hat man, wenn wir noch mit M die Masse des Gases bezeichnen:

$$V = \frac{c \cdot M \cdot (1 + \alpha t)}{p},$$

wo c und α Constante bedeuten. Der Ausdehnungscoëfficient α hat nach dem Gesetz von GAY LUSSAC für alle vollkommenen Gase den nämlichen Werth: $\alpha = 0{\cdot}00367 = \frac{1}{273}$, wogegen c noch von der Natur des Gases abhängt.

8. Die letzte Formel vereinfacht sich, wenn man statt der gewöhnlichen Temperatur t die sogen. absolute Temperatur T einführt:

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273,$$

d. h. wenn man den Schmelzpunkt des Eises nicht gleich 0°, sondern gleich 273° setzt. Ersetzt man zur Abkürzung die Constante $c\alpha$ durch R, so kommt:

$$V = R \cdot \frac{MT}{p},$$

dann misst man die Temperatur nicht mehr durch die Volumenänderung des Gases, sondern durch das Volumen des Gases selbst. Für die Dichte des Gases ergiebt sich:

$$\frac{M}{V} = \frac{1}{R} \cdot \frac{p}{T}.$$

Daraus folgt, dass die Dichtigkeiten aller vollkommenen Gase, bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen, in unveränderlichen Verhältnissen stehen. Daher sind die spezifischen Dichten dieser Gase, d. h. die Verhältnisse ihrer Dichten zu der Dichte eines derselben, z. B. Luft, constant.

9. Die Constante R ist das Volumen der Masseneinheit des Gases bei der absoluten Temperatur 1 und dem Druck 1. Wird V in Cubikcentimeter, M in Gramm, p in Atmosphären ausgedrückt, so ist nach den Beobachtungen von REGNAULT für:

Wasserstoff . .	$R = 40{\cdot}896$
Sauerstoff . . .	$R = 2{\cdot}562$
Stickstoff . . .	$R = 2{\cdot}916$
Luft	$R = 2{\cdot}832$
Kohlensäure . .	$R = 1{\cdot}352$

10. In einer Mischung vollkommener Gase ist der Druck gleich der Summe aller Drucke, welche die einzelnen Gase ausüben würden, wenn jedes allein das ganze Volumen der Mischung einnehmen würde (DALTON). Daraus folgt, dass wenn man zwei vollkommene Gase bei constanter Temperatur und constantem Druck ineinander diffundiren lässt, auch das Gesammtvolumen vom Anfang bis zum Ende des ganzen Diffusionsprocesses das nämliche bleibt. Die Mischung verhält sich gegenüber Temperatur- und Druckänderungen ganz wie ein vollkommenes Gas.

11. Für die übrigen Gase und Dämpfe finden mehr oder weniger beträchtliche Abweichungen vom BOYLE-GAY LUSSAC'schen Gesetz statt, die im Allgemeinen um so deutlicher ausgesprochen sind, je näher sich die Gase ihrem Condensationspunkt befinden. Man kann das Verhalten einer jeden homogenen Substanz gegenüber Temperatur- und Druckänderungen charakterisiren durch die Aufstellung der sogen. Zustandsgleichung, welche die allgemeine Beziehung zwischen dem Drucke p, der Temperatur T und dem Volumen der Masseneinheit: $v = \frac{V}{M}$ der Substanz ausspricht.

12. Die erste Form einer derartigen Zustandsgleichung von allgemeinerer Bedeutung, die sowohl die gasförmigen als auch die flüssigen Zustände umfasst, ist von VAN DER WAALS (39) in seiner Schrift über die Continuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes angegeben worden. Sie lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT.$$

Für Kohlensäure ist z. B., wenn der Druck p in Atmosphären ausgedrückt und das Volumen v für den Schmelzpunkt des Eises und den Druck einer Atmosphäre = 1 angenommen wird:

$$R = 0{\cdot}00369, \quad a = 0{\cdot}00874, \quad b = 0{\cdot}0023.$$

Diese Formel ist aus den speciellen Vorstellungen der kinetischen Gastheorie hergeleitet, sie giebt die Beobachtungen von REGNAULT und ANDREWS mit grosser Annäherung wieder, besitzt jedoch wahrscheinlich keine fundamentale Gültigkeit.

13. Etwas genauere Werthe liefert in manchen Fällen die Zustandsgleichung von CLAUSIUS (40), die dafür auch eine Constante mehr enthält:

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{c}{T(v + b)^2}.$$

Für Kohlensäure ist, in denselben Einheiten:

$$R = 0{\cdot}003688 \quad a = 0{\cdot}000843 \quad b = 0{\cdot}000977 \quad c = 2{\cdot}0935$$

14. Beide Zustandsgleichungen gehen für sehr grosse Volumina in die für vollkommene Gase gültigen Gesetze über. Im Allgemeinen ergeben sich für jeden Werth der Temperatur und des Druckes 3 verschiedene Werthe des Volumens, von denen der grösste dem gasförmigen, der kleinste dem flüssigen, und der mittlere einem gewissen labilen, sogen. theoretischen Zustand entspricht. Bei Steigerung der Temperatur wird jedoch der Druckbereich, innerhalb dessen diese 3 Werthe reell ausfallen, immer mehr eingeschränkt, während gleichzeitig die 3 Volumina immer näher zusammenrücken. Wenn die Temperatur eine bestimmte Höhe, den kritischen Werth, erreicht, giebt es schliesslich nur einen einzigen derartigen Druck, den kritischen Druck, und für ihn fallen auch die 3 entsprechenden Volumina in ein einziges, das kritische Volumen, zusammen, d. h. Gas und Flüssigkeit werden identisch. Oberhalb der kritischen Temperatur giebt es für jeden Druck immer nur ein einziges reelles Volumen, das

man nach Belieben dem gasförmigen oder dem flüssigen Zustand hinzurechnen kann.

15. Während die vorstehenden Zustandsgleichungen die durch physikalische Ursachen bewirkten Abweichungen der Gase und Dämpfe von den für vollkommene Gase gültigen Gesetzen im Allgemeinen befriedigend wiedergeben, tragen sie den aus chemischen Ursachen hervorgehenden Abweichungen, wie sie in den sogen. anomalen Dampfdichten zu Tage treten, keine Rechnung. Es giebt bisher noch kein Mittel, die ersteren von den letzteren durch ein exaktes Merkmal zu trennen (vergl. § 21). — Die Aufstellung einer Zustandsgleichung, die auch den festen Aggregatzustand umfasst, ist bisher noch nicht versucht worden, obwohl sie in mehrfacher Hinsicht Interesse darbieten würde. So ist zu vermuthen, dass auch zwischen dem flüssigen und dem festen Aggregatzustand ein ähnlicher continuirlicher Uebergang — durch stetige Zunahme der Zähigkeit — constatirt werden kann.

2. Capitel. Aequivalentgewicht, Molekulargewicht, Atomgewicht.

16. Wie die Erfahrung zeigt, erfolgen die chemischen Verbindungen und Umsetzungen aller Stoffe untereinander nach constanten, für die einzelnen Stoffe charakteristischen Gewichtsverhältnissen, den sogen. Aequivalentgewichten, oder auch nach einfachen Multiplen oder Submultiplen dieser Verhältnisse (Dalton). Die Division des Aequivalentgewichts in die ganze Gewichtsmenge eines Stoffes ergiebt die Zahl der Aequivalente, so dass man sagen kann: Die Stoffe verbinden sich nach einfachen ganzzahligen Aequivalenten. Demnach ist in der Definition des Aequivalentgewichts eines Stoffes noch ein einfacher ganzzahliger Faktor im Zähler oder im Nenner unbestimmt. Nehmen wir z. B. als Aequivalentgewicht des Sauerstoffs 16 an, so kann man als Aequivalentgewicht des Stickstoffs entweder 28 (Stickstoffoxydul) oder

14 (Stickstoffoxyd) oder $9\frac{1}{3}$ (Salpetrigsäureanhydrid) oder 7 (Untersalpetersäure) oder $5\frac{3}{5}$ (Salpetersäure-Anhydrid) nehmen und die so gewählte Zahl bei den Stickstoffverbindungen aller übrigen Stoffe zur Anwendung bringen.

17. Um die für die chemische Beschaffenheit eines Stoffes in einem bestimmten Zustand, z. B. des gasförmigen Stickstoffs, charakteristische Gewichtsgrösse von der genannten Unbestimmtheit zu befreien und sie unabhängig von einer speciellen Verbindung, die er mit einem andern Stoff eingehen kann, darzustellen, greift man aus den verschiedenen für das Aequivalentgewicht möglichen Werthen einen bestimmten heraus und bezeichnet ihn als *Molekulargewicht* des Stoffes. Die Definition des Molekulargewichts einer gasförmigen Verbindung wird dadurch möglich, dass sich nach der Entdeckung von GAY LUSSAC die vollkommenen Gase nicht nur, wie alle Stoffe, nach einfachen ganzzahligen Aequivalenten, sondern auch, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, nach einfachen ganzzahligen Volumina verbinden. Daraus folgt, dass die in gleichen Volumina vollkommener Gase enthaltenen Aequivalentzahlen immer in einfachen, ganzzahligen Verhältnissen stehen. Diese Verhältnisse wechseln aber entsprechend der Willkür in der Definition des Aequivalentgewichts.

18. Nach dem Satz von AVOGADRO ist nun unter allen für eine gasförmige Verbindung möglichen Aequivalentgewichten das Molekulargewicht dasjenige, welches die in gleichen Volumina aller vollkommenen Gase enthaltenen Aequivalentzahlen einander *gleich* macht. Daher befinden sich in gleichen Volumina aller Gase gleichviel Moleküle. Nach dieser Definition ist das Molekulargewicht für alle gasförmigen Verbindungen bestimmt, sobald es für eine einzige definirt ist. Setzt man, wie üblich, das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2, so ist das Molekulargewicht irgend einer gasförmigen Verbindung gleich ihrer doppelten specifischen Dichte, bezogen auf Wasserstoff (§ 8).

19. Der Satz, dass gleiche Volumina vollkommener Gase, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, gleich viel Moleküle enthalten, gilt nicht bloss für chemisch homogene Gase, sondern auch für eine beliebige Mischung verschiedener vollkommener Gase (z. B. Luft), da die Mischung sich selber wie ein vollkommenes Gas verhält (§ 10). In jedem Falle erhält man aus dem Volumen der Mischung unmittelbar die Zahl der in ihr enthaltenen Moleküle. Um aber von der Molekülzahl auf das Molekulargewicht einen Schluss ziehen zu können, muss man sich auf einem besonderen Wege vergewissern, ob das Gas chemisch homogen ist oder nicht. Ein durchgreifendes Kennzeichen, welches chemisch homogene Gase von Mischungen unterscheiden lässt, giebt es bis jetzt nicht. In speciellen Fällen kann man durch Beobachtung der Diffusion, der Destillation, der Farbe, der Wärmetönung bei eintretender Vermischung der chemischen Componenten, zu einem befriedigenden Schluss gelangen.

20. Dass der Satz von AVOGADRO seinem Wesen nach als Definition aufzufassen ist, beweist am besten der Umstand, dass es für die unzweideutige Bestimmung des Molekulargewichts von vollkommenen Gasen thatsächlich kein anderes Mittel giebt als die Benutzung dieses Satzes. Die Zurückführung des Molekulargewichts auf die kleinste Menge eines Stoffes, die noch existiren kann, ohne dass die chemischen Eigenschaften des Stoffes verloren gehen, wird wohl niemals den Rang einer Definition beanspruchen können, so ausserordentlich fruchtbar sie sich auch für die Entwicklung der Chemie erwiesen hat und wohl noch lange erweisen wird, weil dieselbe sich auf ein Verfahren (chemische Zersetzung durch mechanische Theilung) gründet, das nicht zur Messung der zu definirenden Grösse dienen kann.

21. Wenn ein Gas oder eine Gasmischung den für vollkommene Gase gültigen Gesetzen nicht folgt, d. h. eine von der Temperatur oder dem Druck abhängige spe-

cifische Dichte besitzt, so ergiebt sich für dasselbe aus dem AVOGADRO'schen Satz keine bestimmte Molekülzahl, und man steht vor der Wahl, für diesen Fall entweder eine veränderliche Molekülzahl anzunehmen (wie bei Untersalpetersäure, Phosphorpentachlorid u. s. w.) oder die AVOGADRO'sche Definition für die Molekülzahl überhaupt nicht anzuwenden (wie bei Kohlensäure, Wasserdampf u. s. w.), mit anderen Worten: die Ursache der Abweichung von den Gasgesetzen entweder in chemischen oder in physikalischen Umständen zu suchen. Nach der ersten Anschauung würde das Gas nichts anderes als eine Mischung mehrerer chemisch verschiedener Gase (N_2O_4 und NO_2, oder PCl_5, PCl_3 und Cl_2) darstellen, deren Dichte in jedem Augenblick den von dem AVOGARDO'schen Satz geforderten Werth hat und sich bei einer Aenderung der Temperatur und des Druckes nur desshalb nicht wie bei einem vollkommenen Gas ändert, weil durch chemische Umsetzungen die verschiedenartigen Moleküle in einander übergehen und dadurch die Gesammtzahl der Moleküle geändert wird. Nach der zweiten Anschauung würden die Moleküle auch bei veränderter Temperatur und verändertem Druck dieselben bleiben und nur einer allgemeineren Zustandsgleichung (§ 11) als der BOYLE-GAY-LUSSAC'schen unterliegen. Am fruchtbarsten hat sich die erste Anschauung in allen Fällen erwiesen, wo es sich um bedeutende Aenderungen der Dichten handelt, die sogen. abnormen Dampfdichten, und dies namentlich dann, wenn die specifische Dichte des Gases jenseits eines gewissen Temperatur- und Druck-Intervalls wieder constant wird. Dann ist nämlich die chemische Umsetzung vollständig geworden, und die Moleküle verändern sich nicht mehr. So z. B. verhält sich Bromwasserstoffamylen sowohl unterhalb 160° als auch oberhalb 360° wie ein vollkommenes Gas, doch im lezten Zustand mit halber Dichte, entsprechend einer Verdoppelung der Molekülzahl: $C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr$.

Sind aber die Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase unbedeutend, so schiebt man sie gewöhnlich auf physikalische Ursachen. Eine principielle Entscheidung dieser Frage und damit eine Vervollständigung der Definition des Molekulargewichts für alle variablen Dampfdichten lässt sich zur Zeit noch nicht durchführen; so könnte man die Zunahme der specifischen Dichte, welche viele Dämpfe in der Nähe ihres Condensationspunktes zeigen, neben physikalischen auch chemischen Gründen zuschreiben, nämlich der Bildung einzelner Doppelmoleküle oder überhaupt vielfacher Moleküle. In der That bestehen hier noch öfters Meinungsverschiedenheiten, wie z. B. beim Molekulargewicht des Schwefeldampfes unterhalb 800°, das gewöhlich zu $S_6 = 192$, aber auch zu $S_2 = 64$ angenommen wird (41). Im Allgemeinen wird man in zweifelhaften Fällen am sichersten gehen, die Frage einstweilen noch offen zu lassen, und sowohl physikalische als auch chemische Veränderungen als Ursache der Abweichungen von den Gasgesetzen anzunehmen. Nur soviel lässt sich mit Sicherheit behaupten, dass bei geringen Dichten die chemischen Einflüsse vor den physikalischen immer mehr hervortreten werden. Denn nach allen Erfahrungen nähern sich alle Dämpfe mit abnehmender Dichte dem vollkommenen Gaszustande (§ 14).

22. Für den flüssigen, sowie auch für den festen Aggregatzustand existirt noch keine Definition des Molekulargewichts von der Vollständigkeit wie die Avogadro'sche für den Gaszustand: Man setzt der Einfachheit halber gewöhnlich das flüssige und das feste Molekül gleich dem gasförmigen, oder, falls der Stoff im gasförmigen Zustand nicht bekannt ist, gleich der einfachsten Form des Aequivalentgewichts, ohne dass sich dafür ein weiterer rationeller Grund angeben liesse.

23. Nur für einen bestimmten Fall ist in neuerer Zeit in Folge der Entdeckungen von Raoult und van't Hoff

die Definition des Molekulargewichts auch auf den flüssigen und sogar auf den festen Aggregatzustand ausgedehnt worden: für gelöste Stoffe, die sich in verdünnten Lösungen befinden, während dagegen das Molekül des Lösungsmittels selber immer noch undefinirt bleibt. Doch erhält man hier, wie beim AVOGADRO'schen Satz, zunächst immer nur die Zahl der gelösten Moleküle, die im Allgemeinen noch keinen eindeutigen Schluss auf das Molekulargewicht gestattet; hierzu wird oft noch eine besondere Untersuchung der chemischen Beschaffenheit der Lösung nothwendig. Die nähere Besprechung dieser Frage wird erst im letzten Abschnitt, im Anschluss an den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie, vorgenommen werden.

24. Das Atomgewicht eines chemisch einfachen Stoffes ist die kleinste Gewichtsmenge dieses Stoffes, welche in den Molekülen der Verbindungen des Stoffes vorkommt. Diese Definition ist zwar nicht vollständig, weil sie, je nach ihrer Fassung, entweder die Kenntniss der Moleküle aller Verbindungen eines Stoffes voraussetzt, was wohl niemals zutreffen wird, oder, wenn sie auf die bis jetzt bekannten Moleküle eingeschränkt wird, zu Resultaten führt, die durch jede neue Entdeckung umgestossen werden können; aber thatsächlich liefert sie unter allen das zuverlässigste Mittel zur Bestimmung des Atomgewichts und hat sich für die Charakterisirung des chemischen Verhaltens der Elemente als sehr zweckmässig erwiesen.

25. So sind folgende Atomgewichte aus den Molekülen gasförmiger Verbindungen bestimmt worden (42):

H = 1	S = 32·06	As = 75·0	Te = 125·2
Be = 9·1	Cl = 35·45	Se = 79·07	J = 126·9
B = 11·0	K = 39·14	Br = 79·96	Ta = 182·8
C = 12·0	Ti = 48·13	Zr = 90·7	W = 184·0
N = 14·04	V = 51·21	Nb = 94·2	Os = 191·6
O = 16·00	Cr = 52·3	Mo = 96·1	Hg = 200·4
F = 19·0	Fe = 56·0	Cd = 112·1	Tl = 204·1

Al = 27·08	Cu = 63·44	Jn = 113·7	Pb = 206·9
			Bi = 208
Si = 28·0	Zn = 65·38	Sn = 118·1	Th = 232·4
P = 31·03	Ga = 69·9	Sb = 120·3	U = 239

26. Wenn von einem Element keine gasförmige Verbindung bekannt ist, so kann man das Atomgewicht aus dem Molekül einer in verdünnter Lösung befindlichen Verbindung des Elements (§ 23) bestimmen. Wenn auch keine lösliche Verbindung des Elements bekannt ist, so kann man zur Bestimmung des Atomgewichts, statt vom Molekulargewicht, von der einfachsten Form des Aequivalentgewichts der Verbindungen des Elementes ausgehen. Doch bleibt hier eine gewisse Willkür bestehen, deren Beseitigung die Rücksichtnahme auf andere chemische und physikalische Eigenschaften des Elements erforderlich macht, so namentlich die specifische Wärme, die Erscheinungen der Isomorphie, die Stellung im periodischen System der Elemente. Mit Hilfe dieser Beziehungen, die allerdings einzeln genommen in der Regel keinen ganz genügenden Aufschluss geben, ist es bis jetz noch immer gelungen, das Atomgewicht eines jeden Elementes in befriedigender Uebereinstimmung der verschiedenen chemischen Analogieen anzugeben.

3. Capitel. Wärmemenge. Specifische Wärme. Latente Wärme.

27. Taucht man zwei gleich schwere Stücke von Eisen und von Blei, beide auf 100° erhitzt, in zwei getrennte, ganz gleiche Gefässe mit Wasser von 0°, und wartet für jedes Gefäss den Zustand des Wärmegleichgewichts ab, so zeigt das Gefäss mit der eisernen Kugel eine bedeutend höhere Temperatur als das mit der bleiernen Kugel. Umgekehrt wird ein Wasserbad von 100° durch ein Eisenstück von 0° bedeutend stärker abgekühlt, als durch ein gleich schweres Bleistück von 0°. Man unterscheidet daher zwischen Temperatur und W ä r m e m e n g e, indem

man als Wärmemenge diejenige Grösse bezeichnet, deren Gesammtbetrag bei der Erwärmung eines kälteren Körpers durch einen wärmeren constant bleibt, mag man sie nun, wie früher, als eine Art Materie, oder, wie jetzt, als eine Art Energie auffassen. So lange man sich auf den Process der Wärmeleitung beschränkt, entspricht die eine Auffassung den Thatsachen ebenso gut wie die andere. Dann ist immer die von dem einen Körper aufgenommene Wärmemenge gleich der von dem anderen Körper abgegebenen. Aus dem obigen Experiment folgt dann, dass ein Eisenstück bei der Abkühlung um ein bestimmtes Temperaturintervall eine grössere Wärmemenge abgiebt als ein Bleistück von gleichem Gewicht, und umgekehrt, dass das Eisen zu einer bestimmten Temperaturerhöhung der Zufuhr einer grösseren Wärmemenge bedarf als das Blei.

28. Als Wärmeeinheit (kleine Calorie) gilt in der Regel diejenige Wärmemenge, welche 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° erwärmt. In dieser Einheit lässt sich jede Wärmemenge angeben, welche einer Gewichtsmenge eines Stoffes zugeführt werden muss, um sie von einer Temperatur auf eine andere zu bringen. Das Verhältniss der von 1 Grm. eines Stoffes aufgenommenen Wärmemenge ΔQ zu der durch sie bewirkten Temperaturerhöhung Δt heisst die mittlere specifische Wärme oder die auf 1 Grm. bezogene mittlere Wärmecapacität des Stoffes zwischen den Temperaturen t und $t + \Delta t$:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = c_m.$$

Danach ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 1° gleich 1. Geht man zu unendlich kleinen Temperaturintervallen über, so erhält man die wahre specifische Wärme des Stoffes bei der Temperatur t:

$$\frac{dQ}{dt} = c.$$

Die wahre specifische Wärme wächst für die meisten Stoffe langsam mit der Temperatur; daher ist es in den meisten Fällen gestattet, für die mittlere specifische Wärme in dem Intervall eines Grades oder weniger Grade die wahre specifische Wärme bei der betreffenden Temperatur zu setzen.

29. Von diesem Begriff der wahren Wärmecapacität wohl zu unterscheiden ist ein anderer, von CLAUSIUS (43) definirter Begriff der wahren Wärmecapacität, in welchem dQ nicht die gesammte von Aussen zugeführte Wärme bedeutet, sondern nur denjenigen Theil derselben, welcher nach der kinetischen Hypothese zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Molekül- und Atombewegungen dient, während der andere Theil nur zu innerer und äusserer Arbeitsleistung verwendet wird. Die CLAUSIUS'sche wahre Wärmecapacität soll unabhängig von der Temperatur sein; ihre Einführung ist aber im Folgenden nicht nothwendig.

30. Die Reduction der Wärmecapacitäten verschiedener Stoffe auf die Gewichtseinheit zwecks Vergleichung derselben ist ganz willkürlich und aus dem Umstand entsprungen, dass sich verschiedene Mengen eines Stoffes am bequemsten durch Wägen vergleichen lassen. Man könnte z. B. ebenso gut die Wärmecapacitäten auf die Volumeneinheit beziehen. Am rationellsten ist aber die Vergleichung solcher Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, welche im Verhältniss der Molekulargewichte, bezw. Atomgewichte stehen, weil sich hier auf den ersten Blick gewisse Regelmässigkeiten ergeben, denen jedenfalls ein wenn auch noch nicht genau erforschtes Naturgesetz zu Grunde liegt. Die so zu vergleichenden Grössen erhält man durch Multiplication der auf 1 Grm. bezogenen Wärmecapacität oder der specifischen Wärme mit dem Molekulargewicht, bezw. Atomgewicht, und bezeichnet dann dies Produkt kurz als Molekularwärme und Atomwärme.

31. Bei festen Körpern und Flüssigkeiten ist die Wärmecapacität nahezu unabhängig davon, ob die Er-

wärmung bei constantem oder veränderlichem äusseren Druck vollzogen wird, weshalb man bei der Definition der Wärmecapacität in der Regel keine besondere Bedingung hinsichtlich des äusseren Druckes hinzufügt. Bei Gasen aber wird der Werth der Wärmecapacität wesentlich davon beeinflusst, unter welchen äusseren Umständen die Erwärmung erfolgt; daher muss hier die Definition der Wärmecapacität vervollständigt werden durch die Angabe dieser äusseren Bedingungen. Als Wärmecapacität eines Gases schlechthin gilt die Wärmecapacität bei constantem Atmosphärendruck, welche der experimentellen Bestimmung am bequemsten zugänglich ist.

32. Folgende Tabelle enthält die specifischen Wärmen bei mittleren Temperaturen einiger Elemente, geordnet nach der Grösse der Atomgewichte, zugleich mit den Atomwärmen (44).

Namen	Atomzeichen	Atomgewicht	Specifische Wärme	Atomwärme
Wasserstoff	H Gas	1	3·400	3·409
Lithium.	Li	7·03	0·941	6·60
Beryllium	Be	9·10	0·408	3·79
Bor . .	B amorph	11·0	0·254	2·79
Kohlenstoff	C Holzkohle	12·0	0·165 bis 0·239	1·98 bis 2·86
Kohlenstoff	C Graphit	12·0	0·161 bis 0·465	1·93 bis 5·58
Kohlenstoff	C Diamant	12·0	0·0635 bis 0·456	0·76 bis 5·44
Stickstoff	N Gas	14·0	0·2438	3·42
Sauerstoff	O Gas	16·0	0·2175	3·48
Natrium.	Na	23·06	0·2934	6·76
Magnesium	Mg	24·4	0·245	5·97
Aluminium	Al	27·1	0·202	5·47
Silicium.	Si kryst.	28·1	0·165	4·63
Phosphor	P roth	31·0	0·1698	5·24
Schwefel	S rhombisch	32·1	0·1776	5·70
Chlor .	Cl Gas	35·5	0·121	4·296
Kalium .	K	39·1	0·1655	6·47
Calcium.	Ca	40·0	0·1686	6·74
Chrom .	Cr	52·3	0·1216	6·36

Namen	Atom-zeichen	Atom-gewicht	Specifische Wärme	Atomwärme
Mangan.	Mn	55·0	0·1217	6·69
Eisen .	Fe	56·0	0·112	6·27
Nickel .	Ni	58·5	0·1092	6·38
Kobalt .	Co	59·1	0·1067	6·30
Kupfer .	Cu	63·3	0·0930	5·89
Zink . .	Zn	65·4	0·0932	6·09
Arsen .	As amorph	75·0	0·0758	5·69
Selen .	Se amorph	79·1	0·0746	5·90
Brom .	Br fest	80·0	0·0843	6·74
Palladium	Pd	106	0·0593	6·28
Silber .	Ag	107·9	0·0560	6·04
Cadmium	Cd	112·1	0·0542	6·08
Zinn. .	Sn	118·1	0·0548	6·47
Antimon	Sb	120·3	0·0523	6·30
Tellur .	Te	125·2	0·0475	5·95
Jod . .	J	126·9	0·0541	6·86
Platin .	Pt	194·8	0·0325	6·33
Gold. .	Au	196·7	0·0324	6·37
Quecksilber	Hg fest	200·4	0·0319	6·38
Quecksilber	Hg flüssig	200·4	0·0333	6·66
Thallium	Tl	204·1	0·0336	6·86
Blei . .	Pb	206·9	0·0315	6·50
Wismuth	Bi	208	0·0305	6·34

33. Hiernach erweisen sich die Atomwärmen der Elemente als nahezu constant = 6·4 [Dulong und Petit (45)] und zwar besonders für Elemente mit hohem Atomgewicht. Strenge Gültigkeit kann das Gesetz schon deshalb nicht beanspruchen, weil die Wärmecapacität sowohl von der molekularen Modifikation des Elements (z. B. für C) und dem Aggregatzustand (z. B. für Hg), als auch von der Temperatur abhängt, und zwar letzteres bezeichnenderweise in besonders hohem Grade bei denjenigen Stoffen (C, B, Si), welche die grössten Abweichungen zeigen (46). Daraus ist zu schliessen, dass dem Dulong-Petit-

schen Gesetz ein allgemeines Naturgesetz zu Grunde liegt, dessen genaue Formulirung aber bis jetzt noch nicht gefunden ist.

34. Wie die Atomwärme der Elemente, so zeigen auch die Molekularwärmen der Verbindungen, besonders solche, die eine ähnliche chemische Constitution aufweisen, gewisse Regelmässigkeiten. Nach dem Gesetz von F. NEUMANN (47), welches später von REGNAULT bestätigt worden ist, haben chemisch ähnlich zusammengesetzte Stoffe im festen Aggregatzustand gleiche Molekularwärmen. Dieses Gesetz wurde von JOULE (48) und WOESTYN (49) noch weiter dahin ausgedehnt, dass die Molekularwärme einfach die Summe der Atomwärmen ist, indem jedes Element in jeder Verbindung die ihm eigenthümliche Atomwärme behält. Für Verbindungen solcher Elemente, welche dem DULONG-PETIT'schen Gesetz gehorchen, müsste dann die Molekularwärme ungefähr gleich 6·4 mal der Atomzahl des Moleküls sein. Diese Folgerung fand KOPP (50) an zahlreichen Verbindungen bestätigt, und berechnete auch für den allgemeinen Fall, dass das DULONG-PETIT'sche Gesetz nicht gilt, die Atomwärme, welche man allen einzelnen Elementen beilegen muss (z. B. $C = 1$, $H = 2·3$, $O = 4·0$), damit die Molekularwärme einer jeden Verbindung sich als die Summe der Atomwärmen darstellen lässt. Doch haben diese Zahlen nur hypothetische Bedeutung, zumal diese Atomwärmen doch nicht absolut constant sind. Wären sie es, so könnte die Bildungswärme einer Verbindung gar nicht von der Temperatur abhängen.

35. Aehnliche Gesetzmässigkeiten wie bei festen Körpern lassen sich auch bei den Molekularwärmen flüssiger Verbindungen nachweisen. So stellte VON REIS (51) fest, dass isomere Verbindungen gleiche Molekularwärmen haben, wenn sie von ähnlicher Constitution sind, andernfalls aber verschiedene, und dass homologe Verbindungen (Alkohole, Fettsäuren) nahezu constante Unter-

schiede der Molekularwärmen zeigen, die aber in verschiedenen Reihen verschiedene Werthe haben. Andere Untersuchungen der Wärmecapacität flüssiger organischer Verbindungen rühren her von DE HEEN (52) und von SCHIFF (53).

36. Die Molekularwärme einiger gasförmiger Verbindungen (und Wasserstoff) sind nach den Versuchen von E. WIEDEMANN (54) in folgender Tabelle wiedergegeben. Die Zahlen beziehen sich auf die Wärmecapacität bei 0°.

Name	Molekül	Molekular-gewicht	Specifische Wärme	Molekular-wärme
Wasserstoff. . . .	H_2	2	3·410	6·82
Kohlenoxyd . . .	CO	28	0·2426	6·79
Kohlensäure . . .	CO_2	44	0·1952	8·59
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	76	0·1315	9·99
Stickstoffoxydul . .	N_2O	44	0·1983	8·73
Ammoniak. . . .	NH_3	17	0·5009	8·52
Chloroform . . .	$CHCl_3$	120	0·1342	16·10
Aethylen	C_2H_4	28	0·3364	9·42
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	0·1354	14·76
Aceton	C_3H_6O	58	0·2984	17·31
Benzol	C_6H_6	78	0·2237	17·45
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	0·2738	24·09
Aether	$C_4H_{10}O$	74	0·3725	27·57

Hiernach wächst die Molekularwärme im Allgemeinen mit der Atomzahl, doch keineswegs derselben proportional.

37. Der Einfluss des Aggregatzustandes auf die Wärmecapacität ist am grössten bei Wasser, nämlich

$H_2O = 18$	Specifische Wärme	Molekularwärme
fest	0·474	8·53
flüssig . . .	1·000	18·00
gasförmig . .	0·481	8·66

Im Allgemeinen ist der Unterschied der specifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustand geringer, als der im flüssigen und gasförmigen (z. B. bei Quecksilber, Brom).

38. Die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ist besonders eingehend untersucht worden für flüssiges Wasser (55), weil ja die specifische Wärme des Wassers bei 0° die wichtige Einheit für alle calorimetrischen Messungen abgiebt. Schon REGNAULT (56) stellte für sie eine Formel auf, welche lautet:

$$c = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2.$$

Danach würde die Wärmecapacität des Wassers beständig langsam mit der Temperatur wachsen. Dagegen fanden PFAUNDLER und PLATTER (57) in dem Intervall von 0—7° ein bedeutend schnelleres Anwachsen mit der Temperatur, und von 7—11° entweder einen Stillstand oder sogar eine Abnahme der specifischen Wärme. Aehnliche, doch nicht ganz übereinstimmende Resultate erhielt HIRN (58), sowie JAMIN und AMAURY (59), von MÜNCHHAUSEN (60), HENRICHSEN (61) u. A. In vollem Widerspruch zu allen diesen Ergebnissen stehen aber die Beobachtungen von ROWLAND (62), welcher durch zahlreiche ausserordentlich sorgfältige Versuche in dem Intervall zwischen 0° und 30° zuerst eine Abnahme und dann wieder eine Zunahme der specifischen Wärme fand. Neuere Untersuchungen von VELTEN (63) würden auf ein sehr complicirtes Verhalten der specifischen Wärme führen: von 0° ab, wo die specifische Wärme überhaupt ihren grössten Werth hat, zunächst eine starke Abnahme, etwa bei 10° ein Minimum, dann eine Zunahme, bis gegen 18°, hierauf wieder eine Abnahme, bis 43°, und endlich wieder eine Zunahme, über 100° hinaus. Dagegen hat neuerdings DIETERICI (64) aus dem mechanischen Wärmeäquivalent (§ 47) und den Reibungsversuchen von ROWLAND folgenden einfacheren Gang der specifischen Wärme des Wassers berechnet:

Temperatur	Specifische Wärme	Temperatur	Specifische Wärme
0	1	60	1·0057
10	0·9943	70	1·0120
20	0·9893	80	1·0182
30	0·9872	90	1·0244
40	0·9934	100	1·0306
50	0·9995		

Also nur ein einziges Minimum bei etwa 30°. Hiermit stimmen im Grossen und Ganzen auch die Resultate der letzten direkten Messungen der specifischen Wärme des Wassers von BARTOLI und STRACCIATI (65) überein, welche in folgender Tabelle wiedergegeben sind. Da die Verfasser die specifische Wärme bei 15° gleich 1 setzen, so sind die Zahlen entsprechend umgerechnet.

Temperatur	Specifische Wärme	Temperatur	Specifische Wärme
0	1	20	0·9928
5	0·9972	25	0·9934
10	0·9949	30	0·9952
15	0·9934		

Danach liegt das Minimum bei etwa 20°.

39. Da die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° sich bei Weitem schärfer bestimmen lässt, als die wahre specifische Wärme bei 0°, so ist zu wiederholten Malen (SCHULLER und WARTHA, WÜLLNER OSTWALD) des Vorschlag gemacht worden, als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge in die Thermochemie einzuführen, welche 1 Grm. Wasser von 0° bis 100° erwärmt (nach DIETERICI etwa 100·45 Grm.-Cal.). Diese Einheit empfiehlt sich ausserdem auch dadurch, dass sie die Beträge chemischer Wärmetönungen in bequemeren Ziffern darstellt; daher wird sie auch in dieser Darstellung im nächsten Abschnitt zur Anwendung kommen.

40. Im Allgemeinen geht nach den Untersuchungen von E. WIEDEMANN (66) die Abhängigkeit der specifischen

Wärme von der Temperatur im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand parallel, d. h. diejenigen Substanzen, welche als Flüssigkeiten einen erheblichen Temperaturcoëfficienten der specifischen Wärme aufweisen, thun dies meistens auch als Gase. Jedoch zeigen einige Flüssigkeiten, wie Wasser und Quecksilber (67), in gewissen Temperatur-Regionen eine Abnahme der Wärmecapacität mit der Temperatur, während bei allen bisher untersuchten Gasen die Wärmecapacität mit der Temperatur wächst, und zwar um so langsamer, je mehr sich das Gas dem idealen Zustand nähert.

41. Die Wärmecapacität von Substanzen variabler Zusammensetzung, also von Legirungen, Lösungen, Gasgemischen, lässt sich mit gewisser Annäherung als die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile auffassen. Doch gilt diese Regel nur dann genau, wenn die Vermischung der verschiedenen Stoffe von keinerlei innerer Arbeitsleistung, die sich durch eine Wärmetönung zu erkennen giebt, begleitet ist; im andern Falle treten Abweichungen ein. So besitzt wässriger Alkohol (20% Alkohol, 80% Wasser) eine Wärmecapacität von etwa 1·046, während die des Wassers 1, die des absoluten Alkohols nur 0·612 beträgt (68). Andererseits haben wässrige Lösungen von Salzen und ähnlichen Körpern sehr oft eine kleinere Wärmecapacität, als die Berechnung nach der einfachen Mischungsregel ergeben würde. Ausführliche Versuchsreihen über diese für viele thermochemische Untersuchungen wichtige Fragen liegen vor von J. THOMSEN (69) und von MARIGNAC (70). Hieraus geht als wichtigstes Resultat hervor, dass jede Lösung mit steigender Verdünnung bald die Wärmecapacität des in ihr enthaltenen Wassers annimmt, so dass man bei den meisten thermochemischen Rechnungen nur den Wassergehalt der Lösungen in Betracht zu ziehen braucht. Vergl. übrigens weiter unten § 67.

Eine empirische Formel zur Berechnung der specifi-

schen Wärme c einer beliebigen Lösung hat MATHIAS (71) angegeben; sie lautet:

$$c = \frac{a + n}{b + n} \cdot c_0,$$

wo c_0 die specifische Wärme des Lösungsmittels darstellt, von welchem n Moleküle auf 1 Molekül des Gelösten gehen. Die Constanten a und b hängen von der Natur der angewandten Stoffe ab. Für grosse Werthe von n wird $c = c_0$, die specifische Wärme des reinen Lösungsmittels, für kleine Werthe von n wird $c = \frac{a}{b} \cdot c_0$, die specifische Wärme des reinen gelösten Stoffes.

42. Während im Allgemeinen die Wärmecapacität sich stetig mit der Temperatur ändert, giebt es für jede Substanz bei bestimmtem äusseren Druck gewisse singuläre Temperaturpunkte, für welche die Wärmecapacität unstetig wird. In diesen Punkten kommt eine von Aussen zugeführte Wärmemenge nicht mehr dem ganzen Körper zu gute, sondern nur einem Theil desselben, und dient ausserdem nicht zur Erhöhung der Temperatur, sondern zur Veränderung des Aggregatzustandes, und zwar zum Schmelzen, Verdampfen oder Sublimiren, je nachdem die Substanz aus dem festen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den gasförmigen, oder aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Erst wenn der ganze Körper bei der nämlichen Temperatur im neuen Aggregatzustand homogen geworden ist, steigt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur, und es wird wieder eine Wärmecapacität definirbar. Die Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 Grm. einer Substanz aus einem Aggregatzustand in einen andern zu bringen, heisst latente Wärme, speciell Schmelz-, Verdamptungs- oder Sublimationswärme. Bei der Rückkehr in den früheren Aggregatzustand wird der nämliche Betrag von Wärme wieder frei. Die latente Wärme, sowie auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur, steht in einer engen Beziehung zu der Veränderlichkeit des

betreffenden singulären Temperaturpunktes mit dem äusseren Druck. Da diese Beziehung aber erst durch den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie aufgedeckt worden ist, wird sie erst im vierten Abschnitt besprochen werden. Wenn keine besondere Angabe über den äusseren Druck gemacht ist, wird immer der Druck einer Atmosphäre angenommen.

43. Verdampfungswärme einiger Stoffe.

Name	Molekül	Mol.-Gew.	Siedepunkt	Verdampf.-Wärme	Mol.-Verd.-Wärme
Brom	Br_2	160	63	47	7500
Jod	J_2	253	180	24	6100
Wasser	H_2O	18	100	536	9600
Cyan	C_2N_2	52	—21	108	5600
Cyanwasserstoff	HCN	27	26	212	5700
Ameisensäure	CH_2O_2	46	99	122	5600
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	119	121	7300
Benzol	C_6H_6	78	80	93·5	7300
Toluol	C_7H_8	92	117	83·6	7700
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	46	84	6400

44. Schmelzwärme einiger Stoffe.

Name	Molekül	Mol.-Gew.	Schm.-punkt	Schm.-wärme	Mol.-Schm.-wärme
Phosphor	P	31	44	5·24	160
Schwefel	S	32	111	9·35	300
Zinn	Sn	118	228	14·25	1700
Wismuth	Bi	208	264	12·64	2600
Silber	Ag	108	957	21.07	2300
Jod	J	127	113	11·71	1500
Platin	Pt	195	1780	27·18	5300
Wasser	H_2O	18	0	80·03	1400
Ameisensäure	CH_2O_2	46	8·5	58·44	2700
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	17	43·66	2600
Benzol	C_6H_6	78	5	29·09	2300
Phenol	C_6H_6O	94	34	24·93	2300

III. Abschnitt.

Beziehungen zum ersten Hauptsatz der Wärmetheorie.

1. Capitel. Formulirung des Princips.

45. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie bildet die Anwendung des Princips der Erhaltung der Energie auf die Erscheinungen, welche unter Wärmeproduction oder -absorption verlaufen. Um die Energie eines materiellen Systems in einem gegebenen Zustand durch eine bestimmte Zahl ausdrücken zu können, ist noch die Fixirung eines gewissen Normalzustandes desselben Systems nothwendig, welche von vornherein ganz nach Willkür erfolgen kann. Dann ist die Energie des Systems in dem gegebenen Zustand, bezogen auf den nach Willkür fixirten Normalzustand, gleich dem mechanischen Aequivalent aller Wirkungen, die ausserhalb des Systems hervorgerufen werden, wenn dasselbe auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeführt wird. Man bezeichnet daher oft die Energie auch kurz als die Fähigkeit, mechanische Arbeit hervorzubringen.

46. Da es sich in der Thermochemie nur um solche äussere Wirkungen handelt, welche entweder direkt in mechanischer Arbeit (z.B. Ueberwindung des Atmosphärendruckes) oder in Erzeugung oder Absorption von Wärme bestehen, so genügt es hier zur Feststellung des mechanischen Aequivalents aller äusserer Wirkungen, und somit zur vollständigen Definition der Energie, wenn man noch das mechanische Aequivalent der Erwärmung oder Abkühlung kennt, welche die Umgebung des Systems (z. B. eine calorimetrische Flüssigkeit) bei einer Zustandsänderung desselben erfährt.

47. Nach der älteren, von Carnot und Clapeyron (72) vertretenen Theorie wäre das mechanische Aequivalent einer Erwärmung proportional dem Produkt der zuge-

führten Wärmemenge in deren absolute Temperatur, so dass die Zufuhr einer Wärmemenge bei höherer Temperatur ein grösseres mechanisches Aequivalent ergeben würde, als die Zufuhr der nämlichen Wärmemenge bei tieferer Temperatur. Nach der neueren, von J. R. MAYER und JOULE (73) begründeten Theorie ist das mechanische Aequivalent einer Erwärmung nur proportional der zugeführten Wärmemenge und unabhängig von der Temperatur. Die neueren Versuche von DIETERICI (74) ergeben das mechanische Aequivalent einer mittleren Calorie (§ 39) zu $424{\cdot}4{\cdot}10^5$ im C. G. S. System; d. h. die Erwärmung um 1 Grm. Calorie ist äquivalent einer lebendigen Kraft von $424{\cdot}4\cdot 10^5$ Grm. $\left(\frac{cm}{sec}\right)^2$. Dieser lebendigen Kraft entspricht in Berlin, wo die Beschleunigung der Schwere etwa $981{\cdot}2$ $\frac{cm}{sec^2}$ beträgt, die Hebung von 1 Grm. um $432{\cdot}5$ *m*.

48. Das Princip der Erhaltung der Energie sagt aus, dass die Energie eines Systems, bezogen auf einen bestimmten Normalzustand, durch den Zustand des Systems vollständig bestimmt ist, oder mit andern Worten (vergl. die Definition § 45), dass das mechanische Aequivalent aller Wirkungen, die ausserhalb des Systems hervorgerufen werden, wenn das System auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht, unabhängig ist von der Art des Ueberganges. Dieser Satz ist bisher in allen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden, falls zur Berechnung des mechanischen Aequivalents der äusseren Wirkungen das MAYER-JOULE'sche Wärmeäquivalent benutzt wurde.

49. Hieraus ergeben sich unmittelbar eine Reihe weiterer Folgerungen. Wenn man den Zustand des Systems verändert, so wird sich auch die Energie ändern, und zwar ergiebt in jedem Falle das mechanische Aequivalent der dabei hervorgerufenen äusseren Wirkungen den Betrag der eingetretenen Energieänderung. Wenn also

bei der Zustandsänderung des Systems gar keine äusseren Wirkungen hervorgerufen werden, so bleibt die Energie des Systems constant (Erhaltung der Energie). Im Normalzustand ist die Energie des Systems $= 0$; man kann daher diesen Zustand auch als Nullzustand bezeichnen. Wenn das System einen Kreisprocess durchmacht, d. h. nach beliebigen Veränderungen wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, so ist die Energie wieder dieselbe geworden wie im Anfang, und daher das mechanische Aequivalent aller äusseren Wirkungen $= 0$, oder mit andern Worten: Bei einem Kreisprocess ist die Summe der geleisteten Arbeit gleich und entgegengesetzt dem mechanischen Aequivalent der erzeugten Wärme.

50. Bezeichnen U_1 und U_2 die Energieen eines materiellen Systems in 2 verschiedenen Zuständen, bezogen auf einen beliebigen Nullzustand, so ist nach dem vorigen Paragraphen

$$(U_1 - U_2 = W + AQ),$$

wobei A das mechanische Wärmeäquivalent (§ 47), ferner W die äussere Arbeit und Q die äussere Wärme bezeichnet, die beim Uebergang des Systems aus dem Zustand 1 in in den Zustand 2 erzeugt wird. Diese Differenz der Energieen hängt also gar nicht von der Wahl des Nullzustandes ab, und es ist daher, so lange es sich nur um Energiedifferenzen eines und desselben Systems in verschiedenen Zuständen handelt, nicht nöthig, den Nullzustand besonders zu fixiren. Dann bleibt in dem Werthe der Energie des Systems in einem bestimmten Zustand eine additive Constante unbestimmt. Macht man den Zustand 2 zum Nullzustand, so ist $U_2 = 0$, und der obige Ausdruck lässt sich auffassen als die Energie des Systems im Zustand 1, bezogen auf den Zustand 2 als Nullzustand.

51. Da bei chemischen Processen die äusseren Wärmewirkungen in der Regel eine weit bedeutendere Rolle spielen als die Arbeitsleistung, so misst man in der Thermochemie die Energie, also auch die äusseren Wir-

kungen, nicht in mechanischen, sondern in calorischem Maasse. Dann entsteht statt der vorigen Gleichung die folgende:

$$U_1 - U_2 = \frac{W}{A} + Q.$$

Als Wärmeeinheit wird der Bequemlichkeit halber gewöhnlich nicht die gr. Calorie (cal.) sondern entweder ihr tausendfacher Werth (Cal.) oder auch neuerdings diejenige Wärmemenge (K) benutzt, welche 1 Grm. Wasser von 0° auf 100° erwärmt (75). (§ 39). Dabei ist nahezu:

$$K = 100 \text{ cal.} = \frac{1}{10} \text{ Cal.}$$

Wir werden uns im Folgenden der Einheit K bedienen.

52. Um das calorische Aequivalent aller äusseren Wirkungen irgend eines chemischen Processes zu berechnen, genügt es also, die Energieen des an dem Process betheiligten materiellen Systems im Anfangszustand und im Endzustand des Processes zu kennen. Daher kommt die allgemeine Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen darauf hinaus, die Energieen aller möglichen materiellen Systeme in allen möglichen Zuständen zu finden. Da man zur Berechnung der Energie eines Systems jeden Process benutzen kann, der das System in den Nullzustand überführt, wenn auch auf beliebigen Umwegen, so bieten sich hierzu oft verschiedene Wege dar, die dann gegenseitig zur Controlle dienen können. Andererseits ist man, nachdem der Werth der Energie auf irgend eine Weise gefunden wurde, im Stande, Wärmewirkungen von Processen zu berechnen, die garnicht direkt ausführbar sind.

53. Ein bequemes Symbol zur Bezeichnung der Energie eines chemischen Systems, bezogen auf einen beliebigen Nullzustand, hat J. THOMSEN eingeführt, indem er die Formeln für das Atom- oder Molekulargewicht der betreffenden Substanzen in runde Klammern setzt. So bezeichnen (Pb), (S), (PbS) die Energieen eines Atoms Blei,

Schwefel und eines Moleküls Schwefelblei, und die Gleichung:

$$(Pb) + (S) - (Pb\,S) = 184\ K$$

sagt aus, dass beim Uebergang eines Atoms Blei und eines Atoms Schwefel in ein Molekül Schwefelblei eine äussere Wirkung vom calorischen Aequivalent 184 K. auftritt. Ist die äussere Arbeit zu vernachlässigen, so erscheint diese Wirkung ganz und gar als Wärmetönung. Durch die Benutzung der Formeln für das Verbindungsgewicht hat man zugleich auch eine Controle dafür, dass die beiden verglichenen Energieen sich auf das nämliche materielle System beziehen. Einfacher noch würde die Gleichung lauten, wenn man den getrennten Zustand der Elemente Pb und S zum Nullzustand wählt. Denn dann wird $(Pb) = 0$ und $(S) = 0$, und es ist kürzer: $(Pb\,S) = -184$ K.

54. Zur abgekürzten Bezeichnung der Wärmetönung bei diesen und ähnlichen Processen hat THOMSEN noch das Symbol (Pb, S) eingeführt, so dass, im Falle keine äussere Arbeit stattfindet, die Identität gültig ist:

$$(Pb, S) = (Pb) + (S) - (Pb\,S)$$

Diese Gleichung erleidet aber eine Modifikation beim Auftreten äusserer Arbeit (§ 58).

55. Zur genauen Definition des Zustandes einer Substanz, und somit ihrer Energie, ist aber ausser der chemischen Zusammensetzung zunächst noch die Angabe der Temperatur und des Druckes erforderlich. Erstere wird, falls keine besondere Bemerkung darüber gemacht ist, wie auch schon oben geschehen, als die mittlere Zimmertemperatur, also etwa 18°, angenommen. Ebenso wird der Druck als Atmosphärendruck vorausgesetzt; derselbe hat überdies, auch bei Gasen, bei gegebener Temperatur fast gar keinen Einfluss auf die Energie. Eine allgemeine Abhängigkeit der Energie von Temperatur und Druck ist bisher nur für vollkommene Gase festgestellt worden, deren Energie proportional ist der absoluten Temperatur

und der Wärmecapacität bei constantem Volumen, ganz unabhängig vom Druck.

56. Ferner bedarf es noch der Angabe des Aggregatzustandes. Man kann denselben, falls Verwechslungen zu befürchten sind, nach dem Vorschlag von OSTWALD (76) bequem dadurch bezeichnen, dass man die Atomzeichen für den festen Zustand in Balkenschrift, für den flüssigen in gewöhnlicher Schrift, und für den gasförmigen in Cursivschrift ansetzt. So bedeutet $\mathbf{(H_2O)}$, $(\mathrm{H_2O})$, (H_2O) die Energie eines Moleküls Wasser, als Eis, als Flüssigkeit, und als Dampf. Daher ist für das Schmelzen bei $0°$:

$$(\mathrm{H_2O}) = \mathbf{(H_2O)} + 14{\cdot}4 \text{ K.}$$

Endlich ist es manchmal nöthig, z. B. bei festem C, S, As, oder bei isomeren Verbindungen, auch noch eine Angabe über die specielle Modifikation der Substanz hinzuzufügen. Das kann jedesmal in besonderer Weise geschehen.

57. Zur Bezeichnung der Energie einer Lösung oder Mischung mehrerer Substanzen kann man die Formeln für die Molekulargewichte mit den entsprechenden Molekülzahlen direkt nebeneinander schreiben.

So bedeutet:

$$(\mathrm{H_2SO_4}) + 5(\mathrm{H_2O}) = (\mathrm{H_2SO_4 \cdot 5\,H_2O}) + 131 \text{ K},$$

oder kürzer:

$$(\mathrm{H_2SO_4},\ 5\,\mathrm{H_2O}) = 131 \text{ K},$$

dass beim Auflösen eines Moleküls Schwefelsäurehydrat in 5 Molekülen Wasser die Wärme 131 K. frei wird. Da bei sehr verdünnten Lösungen eine weitere Verdünnung keine merkliche Wärmetönung hervorruft, so ist es zur Bezeichnung der Energie einer sehr verdünnten Lösung nicht nöthig, die Molekülzahl des Lösungsmittels besonders anzugeben; daher kann man kurz schreiben:

$$(\mathrm{H_2SO_4}) + (\mathrm{aq}) = (\mathrm{H_2SO_4\ aq}) + 179 \text{ K},$$

oder

$$(\mathrm{H_2SO_4},\ \mathrm{aq}) = 179 \text{ K},$$

entsprechend der Wärmeentwicklung bei unendlicher Ver-

dünnung eines Moleküls Schwefelsäurehydrat. In diesen Formeln bedeutet aq jede beliebige Wassermenge, die zur Herstellung einer sehr verdünnten Lösung genügt.

58. Das calorische Aequivalent der äusseren Arbeit $\frac{W}{A}$ (§ 51) kommt bei chemischen Processen, an denen nur feste und flüssige Körper betheiligt sind, wegen der geringen Volumveränderungen gegen die Wärmetönung Q in der Regel nicht in Betracht. Dann ergiebt also die Wärmetönung allein die Energieänderung des Systems:

$$Q = U_1 - U_2$$

und ist in Folge dessen nur vom Anfangszustand und Endzustand, nicht aber von dem sonstigen Verlauf des Processes abhängig. Anders ist es im Allgemeinen, wenn gasförmige Körper bei der Reaction vorkommen. In diesem Falle kann die äussere Arbeit einen merklichen Betrag annehmen; derselbe ist wesentlich auch durch den Verlauf des Processes bedingt. So kann man z. B. ein Gas sich ausdehnen lassen mit einer äusseren Arbeitsleistung, die innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Werth, bis 0 herab, haben kann. Da nun die Energiedifferenz nur vom Anfangszustand und vom Endzustand abhängt, so bedingt eine grössere Arbeitsleistung immer eine geringere Wärmetönung und umgekehrt, und um letztere zu finden, muss man ausser den Energieen auch noch die äussere Arbeit kennen. Hierzu bedarf es also der Angabe der äusseren Bedingungen, unter denen der Process verläuft.

59. Unter allen äusseren Bedingungen, die einen chemischen Process begleiten können, ist die wichtigste diejenige, dass der Druck p (Atmosphärendruck) constant bleibt. Dann ist die geleistete äussere Arbeit gleich dem Produkt des Druckes und der Volumenvergrösserung des Systems: $W = p \cdot (V_2 - V_1)$. Also nach § 51:

$$U_1 - U_2 = Q + \frac{p \cdot (V_2 - V_1)}{A}.$$

Die Volumenvergrösserung $V_2 - V_1$ ist aber, bei Vernachlässigung der Volumenänderungen fester und flüssiger Körper, proportional der durch die Reaction eingetretenen Vermehrung n der Anzahl der gasförmigen Moleküle des Systems, sowie der absoluten Temperatur, und umgekehrt proportional dem Druck. Daher ist das Produkt $(V_2 - V_1) \cdot p$ nur noch proportional der Zahl n und der absoluten Temperatur T. Daraus ergiebt sich das calorische Aequivalent der äusseren Arbeit bei constantem Druck:

$$\frac{W}{A} = \frac{p \cdot (V_2 - V_1)}{A} = 0{\cdot}0195 \cdot n \cdot T \mathrm{K}.$$

und die Wärmetönung eines Processes bei constantem Druck:

$$Q = U_1 - U_2 - 0{\cdot}0195 \cdot n \cdot T \mathrm{K}.$$

Wenn z. B. 1 Molekulargewicht Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht Sauerstoff, beide von 0°, sich bei constantem Druck zu flüssigem Wasser von 0° verbinden, so ist zu setzen:

$$U_1 = (H_2) + \tfrac{1}{2}(O_2) \quad U_2 = (H_2O) \quad n = -\tfrac{3}{2} \quad T = 273.$$

Also die Verbrennungswärme:

$$Q = (H_2, O) = (H_2) + \tfrac{1}{2}(O_2) - (H_2O) + 8{\cdot}0 \mathrm{~K},$$

um 8 K grösser als der Differenz der Energieen, d. h. der Verbrennung ohne äussere Arbeitsleistung, entspricht.

60. Schreibt man die erste Gleichung des vorigen § in der Form:

$$Q = \left(U_1 + \frac{p V_1}{A}\right) - \left(U_2 + \frac{p V_2}{A}\right),$$

so erkennt man, dass bei Processen, die unter constantem Druck verlaufen, die Wärmetönung nur abhängt von dem Anfangszustand und dem Endzustand, ebenso wie das beim gänzlichen Fortfall der äusseren Arbeit zutrifft. Aber hier ist die Wärmetönung nicht gleich der Differenz der Energieen U, sondern gleich der Differenz der Werthe, welche die Grösse $U + \frac{p V}{A}$ am Anfang und am Ende des Pro-

cesses besitzt. Diese Grösse hat GIBBS (77) daher die »Wärmefunction bei constantem Druck« genannt. Wenn es sich also nur um Processe bei constantem Druck handelt, so ist es am bequemsten, die Symbole (H_2), (H_2O) u. s. w. ein für alle Mal nicht auf die Energie U, sondern auf die Wärmefunction bei constantem Druck zu beziehen, deren Differenz dann immer direkt die Wärmetönung ergiebt. Diese Bezeichnung ist daher auch im Folgenden, besonders in den letzten Capiteln dieses Abschnittes zur Anwendung gebracht.

61. Der Einfluss der Temperatur auf die Reactionswärme Q ergiebt sich aus dem Vorhergehenden in folgender Weise. Für zwei verschiedene Temperaturen T und T' hat man:

$$Q_T = \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_T - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_T$$

$$Q_{T'} = \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_{T'} - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_{T'}.$$

Daher die Differenz der Reactionswärmen

$$Q_T - Q_{T'} = \left[\left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_T - \left(U_1 + \frac{pV_1}{A}\right)_{T'}\right] - \left[\left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_T - \left(U_2 + \frac{pV_2}{A}\right)_{T'}\right],$$

d. h. gleich der Differenz der Wärmemengen, die nöthig sind, um das System einmal vor der Reaction, das andere Mal nach vollendeter Reaction, von T' auf T zu erwärmen.

2. Capitel. Lösungs- und Verdünnungswärmen.

62. Wir betrachten im Folgenden die Wärmetönungen, welche beim Auflösen gasförmiger, flüssiger oder fester Stoffe in Flüssigkeiten auftreten. Die Lösungswärme einer bestimmten Stoffmenge, z. B. eines Moleküls, hängt wesentlich von der Menge des angewandten Lösungsmittels, also von der Concentration der entstandenen Lösung ab.

Bei unbeschränkt wachsenden Mengen des Lösungsmittels bleibt sie aber in allen beobachteten Fällen bei einem bestimmten Werthe stehen, welcher oft auch als Lösungswärme schlechthin (Lösungswärme bis zu unendlicher Verdünnung) bezeichnet wird. Auf der anderen Seite ist von Wichtigkeit der Fall, dass die Menge des angewandten Lösungsmittels nur gerade zur vollständigen Auflösung hinreicht (Lösungswärme bis zur Sättigung).

63. Ist die Lösungswärme für jede beliebige Concentration der entstandenen Lösung bekannt, so ergiebt sich daraus unmittelbar die Verdünnungswärme von irgend einer Concentration zu einer beliebigen kleineren Concentration als die Differenz der den beiden Concentrationen entsprechenden Lösungswärmen. Bezeichnet nämlich S und L je ein Molekulargewicht des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, so ist die Verdünnungswärme beim Zusatz von r Molekülen L zu einer Lösung von 1 Molekül S in n Molekülen L:

$$(S \cdot nL,\ rL) = [S,\ (n + r)\ L] - (S,\ nL).$$

Für $r = \infty$ ergiebt sich hieraus die Verdünnungswärme einer beliebigen Lösung bis zu unendlicher Verdünnung. Für $n = \infty$ wird die Verdünnungswärme $= 0$.

64. In der letzten Gleichung kann man das Zeichen S auch auf das Lösungsmittel, L auf den gelösten Stoff beziehen, und erhält dann die Wärmeentwicklung beim weiteren Zusatz des gelösten Stoffes zu einer Lösung (Concentrirungswärme). Diese Wärme hängt natürlich auch in hohem Grade von der anfänglichen Beschaffenheit der Lösung ab: so z. B. löst sich krystallisirtes Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, in einer verdünnten wässrigen Lösung unter Wärmeentwicklung, in einer nahezu gesättigten Lösung dagegen unter Wärmeabsorption (78).

65. Bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten sind zwei Hauptklassen zu unterscheiden, je nachdem die

Absorption der Gase gemäss dem Gesetz von HENRY und BUNSEN erfolgt oder nicht, d. h. je nachdem die maximale Menge des in einem bestimmten Flüssigkeitsquantum aufgelösten Gases bei einer bestimmten Temperatur dem Druck proportional ist oder nicht. Bei der ersten Klasse lässt sich bis jetzt keine messbare Wärmetönung constatiren, die an und für sich schwache Absorption wird wesentlich durch physikalische Kräfte bewirkt, die zu geringfügig sind, um einen erheblichen thermischen Effekt zu liefern, während bei der zweiten Klasse, wo die Absorption viel lebhafter erfolgt und der Druck nur eine secundäre Rolle spielt, immer chemische Wirkungen mit auftreten. So haben sich folgende Zahlen ergeben (79):

	K.		K.
$(Cl_2, aq) =$	49	$(H_3N, aq) =$	84
$(Br_2, aq) =$	83	$(CO_2, aq) =$	59
$(HFl, aq) =$	118	$(HCN, aq) =$	61
$(HCl, aq) =$	173	$(SO_2, aq) =$	77
$(HBr, aq) =$	200	$(H_2S, aq) =$	46
$(HJ, aq) =$	194		

In allen beobachteten Fällen ist die Lösungswärme positiv und übersteigt auch stets den Betrag der reinen Condensationswärme des absorbirten Dampfquantums.

66. Die Wärmetönung bei der Lösung von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ist besonders für die wässrigen Lösungen der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure untersucht worden. J. THOMSEN (80) ist hierfür zu folgenden empirischen Formeln gelangt:

$$(HCl \cdot H_2O,\ nH_2O) = \frac{n}{n+1} \cdot 119{\cdot}8 \text{ K.}$$

$$(H_2SO_4,\ nH_2O) = \frac{n}{n+1{\cdot}798} \cdot 178{\cdot}6 \text{ K.}$$

$$(HNO_3,\ nH_2O) = \frac{n}{n+1{\cdot}737} \cdot 89{\cdot}74 \text{ K.}$$

Daraus ergeben sich dann auch leicht nach § 63 die Verdünnungswärmen. So ist z. B. für die Verdünnungswärme der Salzsäurelösung $HCl \cdot nH_2O$ bis zu unendlicher Verdünnung ($r = \infty$).

$$(HCl \cdot nH_2O,\ aq) = (HCl \cdot H_2O,\ aq) - (HCl \cdot H_2O,\ (n-1)H_2O)$$
$$= 119 \cdot 8 - \frac{n-1}{n} 119 \cdot 8 = \frac{119 \cdot 8}{n} \text{ K.}$$

entsprechend den Resultaten von BERTHELOT (81), der für diese Verdünnungswärme den Ausdruck $\frac{116 \cdot 2}{n}$ K. fand. Von den Zahlen THOMSEN's für Schwefelsäure differiren die von PFAUNDLER (82).

67. Die Lösungswärme fester Körper in Wasser (83) wird im Allgemeinen wesentlich von dem Umstand beeinflusst, ob der Körper im festen Zustand ein Hydrat bilden kann oder nicht. Im letzteren Fall ist die Wärmetönung bei der Auflösung meist negativ, entsprechend der Ueberführung des gelösten Körpers aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand. So hat man z. B. (für 18°)

$$(H_4NCl,\ aq) = -39 \text{ K.}$$
$$(NaCl,\ aq) = -11 \cdot 8 \text{ K.}$$
$$(KCl,\ aq) = -44 \cdot 4 \text{ K.}$$
$$(KNO_3,\ aq) = -85 \cdot 2 \text{ K.}$$

Dagegen $(LiCl,\ aq) = +84 \cdot 4$ K.

Die Aenderung der Lösungswärme mit der Temperatur ergiebt sich aus dem im § 61 angeführten Satze. Man kann daher aus ihr auf die Wärmecapacität der Lösung schliessen, wenn die des Wassers und des festen Salzes bekannt ist (84).

68. Folgende Tabelle enthält die Lösungswärme einiger Verbindungen, welche fähig sind, feste Hydrate zu bilden, zugleich mit den Lösungswärmen dieser Hydrate.

		Lösgs.-wärme des wasser-freien Mol. K.	Zahl der gebunde-nen Wasser-mol.	Lösungswärme des wasserhaltigen Mol. K.
Kalilauge	KHO	130	2	0
Natriumbromid . .	NaBr	— 1·9	2	— 47·1
Natriumsulfat . .	Na_2SO_4	4·6	10	— 187·6
Dinatriumphosphat .	Na_2HPO_4	56·4	12	— 228·3
Natriumpyrophosphat	$Na_4P_2O_7$	118·5	10	— 116·7
Natriumcarbonat . .	Na_2CO_3	56·4	10	— 161·6
Magnesiumchlorid .	$MgCl_2$	359	6	29·5
Magnesiumsulfat . .	$MgSO_4$	202·8	7	— 38·0
Calciumchlorid . .	$CaCl_2$	174·1	6	— 43·4
Calciumbromid . .	$CaBr_2$	245·1	6	— 11
Zinkchlorid . . .	$ZnCl_2$	156·3		
Cadmiumchlorid . .	$CdCl_2$	30	2	7·6
Manganchlorid . .	$MnCl_2$	160	4	15·4
Nickelchlorid . . .	$NiCl_2$	191·7	6	— 11·6
Kobaltchlorid . .	$CoCl_2$	183·4	6	— 28·5
Kupferchlorid . .	$CuCl_2$	111	2	41·7
Kupfersulfat . . .	$CuSO_4$	158	5	— 27·2
Bariummalonat . .	$BaH_2C_3O_4$	34·8	2	— 38·3

Wenn also von einer Verbindung feste Hydrate existiren, so ist die Lösungswärme der wasserfreien Substanz meist positiv (eine Ausnahme bildet z. B. Bromnatrium), wahrscheinlich entsprechend einer chemischen Bindung des Hydratwassers auch im gelösten Zustande, und grösser als die Lösungswärme des Hydrats.

69. Die Differenz der Lösungswärme einer festen Verbindung im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustand ergiebt offenbar die Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers (Hydratationswärme). Hierüber hat THOMSEN (85) ausgedehnte Untersuchungen angestellt und gefunden, dass im Allgemeinen die Aufnahme der ersten Mengen des Hydratwassers unter bedeutend grösserer Wärmeentwicklung erfolgt, als die der späteren. Nur ein-

zelne Substanzen zeigen bei der Aufnahme jedes einzelnen Wassermoleküls nahezu die nämliche Wärmetönung, wie z. B. Natriumpyrophosphat, das bei der Verbindung mit je einem Wassermolekül, bis zu 12 Molekülen, immer wieder die Wärme 23·5 K. entwickelt, also im Ganzen 282 K. Dagegen liefert das gewöhnliche Dinatriumphosphat bei der Aufnahme der beiden ersten Wassermoleküle eine grössere Wärmeentwicklung (je 30·2 K.) als bei der der 10 übrigen (im Mittel je 22·4 K.). Für Natriumcarbonat, Na_2CO_3, erfolgt nach den Messungen von THOMSEN die Aufnahme der einzelnen Krystallwassermoleküle unter folgender Wärmeentwicklung (86):

	K.		K.
1	33·9	6	17·7
2	21·3	7	23·8
3	20·8	8	18·8
4	21·7	9	16·4
5	24·4	10	17·7

Summe aller einzelnen Wärmetönungen: 216·5 K., während aus der obigen Tabelle 56·4 + 161·6 = 218 K. folgt. Ausführliche Tabellen der Lösungs- und Hydratationswärmen finden sich in dem Lehrbuch der Thermochemie von NAUMANN (87).

70. Auch die Verdünnungswärmen bereits gelöster Stoffe von einer beliebigen Concentration an bis zu irgend einer kleineren Concentration sind besonders von THOMSEN untersucht worden. Ist ausserdem die Lösungswärme des festen Stoffes bekannt, so kann man daraus unmittelbar die Lösungswärme bis zu einer beliebigen Verdünnung berechnen. Für steigende Verdünnung muss die Verdünnungswärme offenbar sich dem Werthe 0 nähern; doch geschieht dies nicht immer in einfacher Weise. So ergeben die Messungen von THOMSEN (88) für die Verdünnungswärme: $(NaHO \cdot nH_2O,\ rH_2O)$, folgende Werthe in K:

	3	5	7	9	20	25	50	100	200	$= n + r$
3	0	21·3	28·9	30·1	32·8	32·6	31·1	30·0	29·4	
5		0	7·6	9·6	11·5	11·3	9·8	8·7	8·1	
7			0	2·0	3·9	3·7	2·2	1·1	0·5	
9				0	1·9	1·7	0·2	− 0·9	− 1·5	
20					0	− 0·2	− 1·7	− 2·8	− 3·4	
25						0	− 1·5	− 2·6	− 3·2	
50							0	− 1·1	− 1·7	
100								0	− 0·6	
200 $= n$									0	

Die Zahlen dieser Tabelle sind natürlich nicht unabhängig von einander; denn da jede Zahl die Differenz der Energieen vor und nach dem Vorgang der Verdünnung darstellt, so müssen immer die Differenzen entsprechender Glieder je zweier Vertikal- oder Horizontalreihen längs der ganzen Ausdehnung der Reihen constant sein. Die erste Horizontalreihe oder die letzte Vertikalreihe allein würde schon genügen, um den Gang der Verdünnungswärmen in dem ganzen betrachteten Intervall zu kennzeichnen. Diese Reihen zeigen übereinstimmend, dass die Energie der Lösung bei einem Gehalt von etwa 20 Molekülen Wasser auf 1 Mol. Natriumhydroxyd ein Minimum ist; denn von da ab ist sowohl jede weitere Verdünnung als auch jede Entziehung von Wasser mit Wärmeabsorption verbunden.

71. In ähnlicher Weise hat THOMSEN (89) die Verdünnungswärme der Kalilauge bestimmt. Folgende Zahlen ergeben die Wärmetönung bei der Verdünnung von Lösungen verschiedener Concentrationen bis zu unendlicher Verdünnung.

Anzahl der H_2O-Moleküle auf 1 Molekül KHO	K.
3	27·5
5	12·6
7	6·6
9	3·9
20	0·7
50	0·1
∞	0

Die Energie nimmt also bei zunehmender Verdünnung fortwährend ab. Die Zahlen von BERTHELOT (90) differiren nicht wesentlich. Aehnlich wie bei der Kalilauge verhalten sich die Verdünnungswärmen der Lösungen von Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Mangansulfat, Kupfersulfat u. A.

72. Andererseits zeigen viele Lösungen bei der Verdünnung fortgesetzt Wärmeabsorption, also eine Zunahme der Energie, wie Natriumsulfat und Ammoniumsulfat. Hier ist die Verdünnungswärme von einem Gehalt von *n* Molekülen Wasser auf 1 Molekül trockenes Salz an bis zu unendlicher Verdünnung, in K.:

n	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$
10	—	— 7·5
30	—	— 5·0
50	— 14·8	— 3·1
100	— 8·2	— 1·2
200	— 3·5	0
400	— 1·0	0
∞	0	0

woraus sich dann auch alle übrigen Verdünnungswärmen ergeben.

3. Capitel. Wärmetönungen bei Reactionen zwischen Wasserstoff und Nichtmetallen.

73. Da unter allen bekannten Verbindungen die häufigsten und wichtigsten aus Metallen, einschliesslich Wasserstoff, und Nichtmetallen (Metalloiden) zusammen-

gesetzt sind, so ist im Folgenden die Aufführung der einzelnen Verbindungen je nach den Metallen, die sie enthalten, angeordnet, in der Weise, dass bei jedem neu hinzutretenden Element die Verbindungen dieses Elements mit den vorhergehenden Elementen behandelt werden. So sind im vorliegenden Capitel die Verbindungen des ersten Metalls, des Wasserstoffs, mit den Metalloiden, sowie die der Metalloide unter sich, besprochen, im nächsten Capitel die Verbindungen der übrigen Metalle. Auf Vollständigkeit machen die mitgetheilten Daten keinen Anspruch; man vergleiche darüber namentlich das auch hier vielfach benutzte Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD, bezüglich der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen die Tabellen von STOHMANN (91). Im Anschluss an das erstere Werk sind auch hier die Wärmetönungen in der oben (§ 51) eingeführten Wärmeeinheit, K = 100 cal. angegeben, in der Regel ohne Decimalen, was manchmal in den Resultaten der hier angeführten Rechnungen eine Abweichung um eine Einheit zur Folge hat. Die thermochemischen Processe sind alle bei constantem Atmosphärendruck ausgeführt gedacht, und daher die Zeichen H_2O, O u. s. w. (der Kürze halber ohne Klammer, wie bei OSTWALD) nicht auf die Energie, sondern auf die »Wärmefunction bei constantem Druck« (§ 60) bezogen.

74. Sauerstoff. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs in Sauerstoff zu flüssigem Wasser beträgt nach den Versuchen von J. THOMSEN (92) mit dem Wassercalorimeter

$$683{\cdot}6 = H_2 + O - H_2O,$$

nach SCHULLER und WARTHA (93) mit dem Eiscalorimeter 684·2. v. THAN (94) und BERTHELOT (95) benutzten nicht constanten Atmosphärendruck, sondern liessen Knallgas in geschlossenen Gefässen verpuffen. Hierbei ergiebt sich die Wärmetönung entsprechend der fehlenden äusseren Arbeit um etwa 8 K. geringer (§ 59). Da die Wärme-

capacität eines Moleküls Wasser = 0·18 K. (§ 37), während die Wärmecapacität eines Moleküls Wasserstoff plus derjenigen eines halben Moleküls Sauerstoff 0·1028 K. beträgt (§ 32), so folgt nach § 61, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs mit der Temperatur abnimmt, und zwar mit jedem Grade um die Differenz 0·18 — 0·1028 = 0·0772 K.

75. Wird die Verbrennungswärme nicht nach aussen abgeleitet, sondern zur Temperaturerhöhung des gebildeten Wasserdampfes verwendet, so tritt theilweise Zersetzung desselben ein. Doch kann man durch Zusetzung anderer Gase (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserdampf) zu dem Knallgas die Temperatur herabdrücken und dadurch vollständige Verbrennung erzielen. Aus der bekannten Verbrennungswärme erhält man dann ein Mittel, um die Wärmecapacität der zugesetzten Gase bei hohen Temperaturen zu messen. Hierüber sind Versuche von MALLARD und LE CHATELIER (96), sowie von VIEILLE und BERTHELOT (97) angestellt worden.

76. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich unter Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff. Diese Wärmetönung ist von THOMSEN (98) in folgender Weise gemessen worden. Eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür mit Sauerstoff oxydirt ergiebt eine Wärmeentwicklung von

$$657 = SnCl_2 \cdot H_2Cl_2 \text{ aq} + O - SnCl_4 \text{ aq}.$$

Dieselbe Lösung mit H_2O_2-Lösung oxydirt ergiebt:

$$888 = SnCl_2 \cdot H_2Cl_2 \text{ aq} + H_2O_2 \text{ aq} - SnCl_4 \text{ aq}.$$

Also die Differenz:

$$231 = H_2O_2 \text{ aq} - O - \text{aq}.$$

77. Chlor. Die Bildungswärme des gasförmigen Chlorwasserstoffs ist nach THOMSEN (99)

$$220 = H + Cl - HCl,$$

und da (nach § 65) die Lösungswärme des Salzsäuredampfes beträgt:

$$173 = HCl + \text{aq} - HCl \text{ aq},$$

so folgt für die Bildung der Salzsäurelösung durch Addition:

$$393 = H + Cl + \text{aq} - HCl \text{ aq}.$$

Nimmt man hinzu nach § 74:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

so ergiebt sich durch Subtraction der letzten Gleichung von der verdoppelten vorletzten die Wärmetönung bei der Einwirkung von Chlorgas auf Wasser unter Sauerstoffentwicklung:

$$102 = Cl_2 + aq - 2\,HCl\,aq - O.$$

Unterchlorige Säure entwickelt nach THOMSEN (100) bei der Zersetzung durch Jodwasserstofflösung die Wärme:

$$514 = HClO\,aq + 2HJ\,aq - HCl\,aq - 2\,J.$$

Da nun die Bildungswärme der gelösten Jodwasserstoffsäure (§ 79)

$$263 = H_2 + 2J + aq - 2HJ\,aq,$$

und die des Wassers:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

so folgt für die Zersetzung der unterchlorigen Säure in Salzsäure und Sauerstoff:

$$93 = HClO\,aq - HCl\,aq - O.$$

78. Brom. BERTHELOT (101) erhielt bei der Auflösung flüssigen Broms in schwefliger Säure:

$$544 = 2Br + SO_2\,aq - 2HBr\,aq - SO_3\,aq.$$

Da nun nach THOMSEN die Oxydation der schwefligen Säure (§ 83) ergiebt:

$$637 = SO_2\,aq + O - SO_3\,aq,$$

so folgt für die Oxydation der Bromwasserstoffsäure:

$$93 = 2HBr\,aq + O - 2Br - aq$$

und daraus mit Hilfe der Bildungswärme des Wassers:

$$684 = H_2 + O - H_2O$$

die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäurelösung:

$$591 = 2Br + H_2 + aq - 2HBr\,aq$$

oder:

$$296 = Br + H + aq - HBr\,aq.$$

THOMSEN (102) fand dagegen nur:

$$283 = Br + H + aq - HBr\,aq,$$

woraus in Verbindung mit der Lösungswärme des flüssigen Broms:

$$5 = Br + aq - Br\,aq$$

die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Bromwasser folgt:

$$278 = Br\,aq + H - HBr\,aq$$

oder

$$556 = 2Br\,aq + H_2 - 2HBr\,aq,$$

also für die Oxydation der Bromwasserstofflösung:

$$128 = 2HBr\,aq + O - 2\,Br\,aq.$$

79. Jod. THOMSEN fand für die Zersetzung von Jodkaliumlösung durch Chlorgas:

$$262 = KJ\,aq + Cl - KCl\,aq - J.$$

Da nun die Neutralisationswärme der Jodwasserstoffsäure nahe gleich der der Chlorwasserstoffsäure ist, also:

$$HJ\,aq - KJ\,aq = HCl\,aq - KCl\,aq,$$

so folgt für die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch Chlorgas:

$$262 = HJ\,aq + Cl - HCl\,aq - J,$$

und da nach § 77

$$393 = H + Cl + aq - HCl\,aq,$$

für die Bildungswärme der Jodwasserstofflösung:

$$131 = H + J + aq - HJ\,aq.$$

Die Lösungswärme des gasförmigen Jodwasserstoff beträgt nach § 65:

$$194 = HJ + aq - HJ\,aq.$$

Also ist die Bildungswärme des Jodwasserstoffgases:

$$-63 = H + J - HJ, \text{ also negativ.}$$

Festes Jod löst sich in Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung; also:

$$J + aq = J\,aq.$$

80. Die Zersetzung der Jodsäure durch Jodwasserstofflösung liefert nach THOMSEN (103) die Wärmeentwicklung:

$$833 = HJO_3\,aq + 5HJ\,aq - 6J - aq.$$

Hieraus und aus der Bildungswärme der Jodwasserstofflösung (§ 79)

$$658 = 5H + 5J + aq - 5HJ\,aq,$$

sowie der Verbrennungswärme des Wasserstoffs:

$$2051 = 3H_2 + 3O - 3H_2O$$

ergiebt sich die Bildungswärme der Jodsäurelösung:

$$560 = J + H + 3O + aq - HJO_3\,aq$$

oder, da

$$131 = H + J + aq - HJ\,aq,$$

die Oxydationswärme von Jodwasserstofflösung:

$$429 = HJ\,aq + 3O - HJO_3\,aq.$$

81. Schwefel. Nach THOMSEN (104) wird Schwefelwasserstoffgas durch Jodlösung in Jodwasserstoff und festen amorphen Schwefel zersetzt unter der Wärmeentwicklung:

$$216 = H_2S + 2J\,aq - S - 2HJ\,aq,$$

da nun nach § 79:

$$262 = H_2 + 2J\,aq - 2HJ\,aq,$$

so ergiebt sich als Bildungswärme des Schwefelwasserstoffgases aus amorphem Schwefel und Wasserstoff:

$$46 = H_2 + S - H_2S.$$

Die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffgases beträgt nach den Messungen von THOMSEN (105)

$$1367 = H_2S + 3O - SO_2 - H_2O.$$

Nimmt man hierzu die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels (§ 82)

$$711 = S + O_2 - SO_2,$$

und die des Wasserstoffs:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

so ergiebt sich für die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffgases aus rhombischem Schwefel und Wasserstoff:

$$28 = S + H_2 - H_2S.$$

Da nach § 65 die Lösungswärme 46 beträgt, so ist die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffwassers:

$$74 = S + H_2 + aq - H_2S\,aq.$$

82. Schweflige Säure. Die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels zu schwefliger Säure beträgt nach THOMSEN (106)

$$711 = S + O_2 - SO_2,$$

nach BERTHELOT (107) dagegen nur 693 K.

Ferner ist nach § 65 die Lösungswärme der schwefligen Säure:

$$77 = SO_2 + aq - SO_2\,aq,$$

also die Bildungswärme der wässrigen schwefligen Säure:

$$788 = S + O_2 + aq - SO_2\,aq.$$

83. Schwefelsäure. THOMSEN (108) oxydirte wässrige schweflige Säure mit Chlorgas und fand die Wärmeentwicklung:

$$739 = SO_2\,aq + Cl_2 - SO_3\,aq - 2HCl\,aq.$$

Nach § 77 ist aber:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O.$$

Also beträgt die Oxydationswärme der schwefligen Säure:

$$637 = SO_2\,aq + O - SO_3\,aq.$$

Die Lösungswärme des Schwefelsäureanhydrids beträgt nach BERTHELOT (109):

$$392 = SO_3 + aq - SO_3\,aq.$$

Die Bildungswärmen der Polythionsäuren hat BERTHELOT (110) untersucht.

84. Stickstoff. Für die Verbrennungswärme von Ammoniak in Sauerstoff fand THOMSEN (111):

$$1812 = 2H_3N + 3O - N_2 - 3H_2O.$$

Da nun:

$$2052 = 3H_2 + 3O - 3H_2O,$$

so folgt als Bildungswärme des Ammoniaks:

$$240 = 3H_2 + N_2 - 2H_3N$$

oder:

$$120 = 3H + N - H_3N.$$

Die Lösungswärme in Wasser ist nach § 65:

$$84 = H_3N + aq - H_3N\,aq,$$

also die Bildungswärme der Ammoniaklösung:

$$204 = 3H + N + aq - H_3N\,aq.$$

Ueber Ammoniumverbindungen s. u. § 116.

85. Stickstoffoxydul. Die Verbrennungswärme in Wasserstoff zu Stickstoff und Wasser beträgt nach THOMSEN (112):

$$864 = N_2O + H_2 - N_2 - H_2O$$

dazu:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

ergiebt als Bildungswärme des Stickstoffoxyduls:

$$-180 = N_2 + O - N_2O, \text{ also negativ.}$$

Dagegen ergiebt die Verbrennung in Kohlenoxyd:

$$854 = N_2O + CO - CO_2 - N_2$$

(BERTHELOT (113) fand 888 K.)

Nimmt man dazu die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds (§ 93) in Sauerstoff:

$$680 = CO + O - CO_2,$$

so folgt die Bildungswärme des Stickoxyduls:

$$-174 = N_2 + O - N_2O.$$

86. Salpetersäure. Durch Oxydation einer Lösung salpetriger Säure mit Chlorgas erhielt THOMSEN (114) die Wärmetönung:

$$286 = HNO_2 \text{ aq} + Cl_2 - HNO_3 \text{ aq} - 2HCl \text{ aq}.$$

Aber nach § 77 ist

$$102 = Cl_2 + \text{aq} - 2HCl \text{ aq} - O,$$

also die Oxydationswärme der salpetrigen Säure:

$$184 = HNO_2 \text{ aq} + O - HNO_3 \text{ aq}.$$

87. Untersalpetersäure. THOMSEN (115) löste Stickstoffdioxyd in Wasser und fand als Wärmetönung

$$155 = N_2O_4 + \text{aq} - HNO_3 \text{ aq} - HNO_2 \text{ aq}.$$

Da nun nach § 86:

$$184 = HNO_2 \text{ aq} + O - HNO_3 \text{ aq},$$

so beträgt die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Salpetersäurelösung aus gasförmiger Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser:

$$339 = N_2O_4 + O + \text{aq} - 2HNO_3 \text{ aq}.$$

88. Stickoxyd. THOMSEN (116) oxydirte Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd und erhielt die Wärmeentwicklung:

$$391 = 2NO + O_2 - N_2O_4.$$

Da nun nach § 87:

$$339 = N_2O_4 + O + \text{aq} - 2HNO_3 \text{ aq},$$

so folgt für die Wärmeentwicklung bei der Entstehung von Salpetersäurelösung aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser:

$$730 = 2NO + 3O + aq - 2HNO_3 aq.$$

89. Phosphor. Der Uebergang eines Atoms Phosphor aus der gelben in die rothe Modifikation ist nach FAVRE (117) mit einer Wärmeentwicklung von 273 K. verbunden, da die Oxydation des gelben Phosphor mit unterchloriger Säure 2386, die des rothen aber nur 2113 K. ergiebt. Die folgenden Zahlen gelten für gelben Phosphor.

Phosphorige Säure und Phosphorsäure. THOMSEN (118) oxydirte krystallisirte phosphorige Säure mit Bromwasser und erhielt als Wärmeentwicklung:

$$649 = H_3PO_3 + 2Br\ aq - H_3PO_4\ aq - 2HBr\ aq.$$

Da nun nach § 78

$$128 = 2HBr\ aq + O - 2Br\ aq,$$

so beträgt die Oxydations- und Lösungswärme der phosphorigen Säure:

$$777 = H_3PO_3 + O + aq - H_3PO_4\ aq$$

und da die Lösungswärme:

$$-1 = H_3PO_3 + aq - H_3PO_3\ aq,$$

die Oxydation der gelösten phosphorigen Säure:

$$778 = H_3PO_3\ aq + O - H_3PO_4\ aq.$$

Gelber Phosphor im Ueberschuss mit Jodsäure oxydirt, bildet nach THOMSEN (119) Phosphorsäure und phosphorige Säure mit einer Wärmeentwicklung von:

$$10212 = 8P + 5HJO_3\ aq - 3H_3PO_4\ aq - 5H_3PO_3\ aq - 5HJ\ aq.$$

Nach § 80 ist aber

$$2145 = 5HJ\ aq + 15O - 5HJO_3\ aq,$$

also ergiebt sich:

$$12357 = 8P + 15O + aq - 3H_3PO_4\ aq - 5H_3PO_3\ aq$$

Da nun, wie oben gefunden:

$$2334 = 3H_3PO_3\ aq + 3O - 3H_3PO_4\ aq,$$

so folgt:

$$10023 = 8P + 12O + aq - 8H_3PO_3\ aq,$$

oder als Bildungswärme eines Moleküls gelöster phosphoriger Säure aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser:

$$1253 = P + \tfrac{3}{2}O + aq - H_3PO_3\ aq.$$

90. Phosphortrichlorid. THOMSEN (120) fand bei der Zersetzung von flüssigem Phosphorchlorür in wässriger Lösung die Wärmeentwicklung:

$$651 = PCl_3 + aq - H_3PO_3\, aq - 3HCl\, aq.$$

Nun ist nach § 89

$$1253 = P + \tfrac{3}{2}O + aq - H_3PO_3\, aq$$

und nach § 77

$$153 = 3Cl + aq - 3HCl aq - \tfrac{3}{2}O.$$

Also die Bildungswärme des flüssigen Phosphorchlorürs:

$$755 = P + 3Cl - PCl_3.$$

Phosphorpentachlorid. Nach THOMSEN verbindet sich Phosphorchlorür mit Chlorgas direkt zu festem Phosphorchlorid mit einer Wärmeentwicklung von

$$297 = PCl_3 + Cl_2 - PCl_5.$$

91. Arsen. THOMSEN (121) oxydirte festes Arsen mit Bromwasser und fand die Wärmeentwicklung:

$$837 = As + 5Br\, aq - H_3AsO_4\, aq - 5HBr\, aq.$$

Nach § 78 ist aber:

$$320 = 5HBr\, aq + \tfrac{5}{2}O - 5Br\, aq,$$

also beträgt die Bildungswärme der Arsensäurelösung:

$$1157 = As + \tfrac{5}{2}O + aq - H_3AsO_4\, aq.$$

Arsenoxyd. Die Neutralisation des festen Anhydrids As_2O_5 mit Natronlauge ergiebt nach THOMSEN 808 K., die der Hydratlösung 748 K., also beträgt die Lösungswärme des festen Arsenoxyds:

$$60 = As_2O_5 + aq - 2H_3AsO_4\, aq.$$

92. Arsenige Säure. Die Oxydation mittelst Jodsäure ergiebt nach THOMSEN (122) eine Wärmetönung von

$$1500 = 3As_2O_3\, aq + 2HJO_3\, aq - 6H_3AsO_4\, aq - 2HJ\, aq.$$

Nun ist nach § 80:

$$858 = 2HJ\, aq + 3O_2 - 2HJO_3\, aq,$$

also beträgt die Oxydationswärme mit Sauerstoff:

$$2358 = 3As_2O_3aq + 3O_2 - 6H_3AsO_4aq$$

oder

$$786 = As_2O_3aq + O_2 - 2H_3AsO_4aq.$$

93. Kohlenstoff. FAVRE und SILBERMANN (123) bestimmten die Verbrennungswärme der reinen Holzkohle zu

$$970 = C + O_2 - CO_2.$$

BERTEHLOT und PETIT (124) maassen mittelst der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs in verschiedenen Modifikationen und fanden für amorphen Kohlenstoff 977, für Graphit 948, für Diamant 943.

THOMSEN (125) fand bei der Verbrennung des Kohlenoxyds die Wärmeentwicklung

$$680 = CO + O - CO_2,$$

woraus mittelst der obigen Gleichung die Bildungswärme des Kohlenoxyds folgt:

$$290 = C + O - CO.$$

94. Verbrennungswärme organischer Verbindungen. BERTHELOT hat zuerst (s. o. pag. 22) auf die hohe Bedeutung der Verbrennungswärme für die Bestimmung der Energie hingewiesen und zugleich an den Messungen von FAVRE und SILBERMANN die ersten stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten in den Bildungswärmen homologer Verbindungen aufgefunden; seitdem hat sich die Messung der Verbrennungswärme fortgesetzt als das zuverlässigste Mittel für Energiemessungen an organischen Verbindungen bewährt und auch zugleich zahlreiche einzelne Beziehungen zwischen der Energie und der Constitution aufgedeckt. Während BERTHELOT selber nebst seinen Schülern, namentlich LOUGUININE, theils das Verbrennungscalorimeter von FAVRE und SILBERMANN benutzte und verfeinerte (126), theils die von ANDREWS herrührende Verpuffungsmethode mit seiner calorimetrischen Bombe (127) zur weiteren Ausbildung brachte, bediente sich J. THOMSEN (128) in allen Fällen seines Universalbrenners. Eine dritte Methode vollzieht die Verbrennung mittelst gebundenem Sauerstoff durch Zersetzung von Kaliumchlorat; dieselbe ist, nach einem unvollkommeneren

Versuch von FRANKLAND (129), durch STOHMANN (130) ausgebildet und neuerdings in sehr ausgedehnter Weise angewandt worden.

Im Folgenden sind die Verbrennungswärmen einiger organischen Verbindungen zusammengestellt. Das Nähere, insbesondere über die Beziehungen der Bildungswärme zur Constitution ist in dem Artikel »Verbrennungswärme« nachzusehen (131).

95. Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe. Methan liefert nach THOMSEN (132) bei der Verbrennung zu Kohlensäure und flüssigem Wasser die Wärmeentwicklung:

$$2119 = CH_4 + 2O_2 - CO_2 - 2H_2O.$$

Da nun nach § 74

$$1367 = 2H_2 + O_2 - 2H_2O$$

und nach § 93

$$970 = C + O_2 - CO_2,$$

so ist die Bildungswärme des Methylwasserstoff:

$$218 = C + 2H_2 - CH_4.$$

Folgende Tabelle enthält einige Verbrennungswärmen nach den Messungen von THOMSEN:

Methan	CH_4	2119
Aethan	C_2H_6	3704
Propan	C_3H_8	5292
Butan	C_4H_{10}	6872
Pentan	C_5H_{12}	8471
Hexan	C_6H_{14}	9992
Heptan	C_7H_{16}	11374 (LOUGUININE)
Aethylen	C_2H_4	3333
Propylen	C_3H_6	4927
Isobutylen	C_4H_8	6506
Amylen	C_5H_{10}	8076
Acetylen	C_2H_2	3100
Allylen	C_3H_4	4676

96. Alkohole. Die Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser sind nach THOMSEN:

Methylalkohol	CH_4O	1822
Aethylalkohol	C_2H_6O	3405
Propylalkohol	C_3H_8O	4986
Isopropylalkohol	C_3H_8O	4933
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	6585
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	8201
Allylalkohol	C_3H_6O	4648
Aethylenglykol	$C_2H_6O_2$	2981

97. Verbrennungswärmen einiger Kohlehydrate nach STOHMANN:

Inulin	$C_6H_{10}O_5$	6593
Stärkemehl	$C_6H_{10}O_5$	6679
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	6717
Laktose	$C_6H_{12}O_6$	6586
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	6646
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	13222
Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	19797

98. Die Verbrennungswärmen einiger Fettsäuren sind nach den Messungen von STOHMANN:

Ameisensäuredampf	CH_2O_2	694 (THOMSEN)
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	2133
Essigsäuredampf	$C_2H_4O_2$	2253 (THOMSEN)
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	3679
Propionsäuredampf	$C_3H_6O_2$	3865 (THOMSEN)
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	5227
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	6767
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	8312
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	11400
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	14495
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	17718
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	20859
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	23619
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	26778
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	514
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	2038
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	3562

Weinsäure	$C_4H_6O_6$	2617
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	4746
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	9856

99. Aether und Ester. Einige von THOMSEN für die gasförmigen Substanzen bestimmte Verbrennungswärmen sind:

Dimethyläther	C_2H_6O	3494
Aethylmethyläther	C_3H_8O	5059
Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	6596
Methylallyläther	C_4H_8O	6272
Diallyläther	$C_6H_{10}O$	9111
Aethylenoxyd	C_2H_4O	3125
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	2412
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	4001
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	5588
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	3992
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	5466
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	5539

100. Aldehyde und Ketone. THOMSEN bestimmte folgende Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen:

Acetaldehyd	C_2H_4O	2819
Propionaldehyd	C_3H_6O	4407
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	5999
Dimethylketon	C_3H_6O	4372
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	7542

101. Aromatische Verbindungen. Einige Verbrennungswärmen sind:

Benzol	C_6H_6	7792	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Benzoldampf . .	C_6H_6	7993	(THOMSEN),
Toluoldampf . .	C_7H_8	9557	(THOMSEN),
Mesitylendampf .	C_9H_{12}	12823	(THOMSEN),
Naphthalin . .	$C_{10}H_8$	12442	(BERTHELOT, LOUGUININE),
Anthracen . . .	$C_{14}H_{10}$	16943	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),

Phenol	C_6H_6O	7325	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Phenoldampf . .	C_6H_6O	7688	(THOMSEN),
Resorcin . . .	$C_6H_6O_2$	6708	(STOHMANN),
Pyrogallol . . .	$C_6H_6O_3$	6390	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Benzoësäure . .	$C_7H_6O_2$	7717	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Salicylsäure . .	$C_7H_6O_3$	7295	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN),
Phthalsäure . .	$C_8H_6O_4$	7716	(STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN).

102. Chlorverbindungen. Die Neutralisation von gasförmigem Phosgen mit Kalilauge ist nach THOMSEN (133) von folgender Wärmeentwicklung begleitet:

$$1052 = COCl_2 + 4KHO\,aq - K_2CO_3\,aq - 2KCl\,aq.$$

Da nun nach § 115:

$$261 = 2KHO\,aq + CO_2 + aq - K_2CO_3\,aq,$$

ferner nach § 95

$$970 = C + O_2 - CO_2$$

und nach § 114:

$$274 = 2KHO\,aq + 2HCl\,aq - 2KCl\,aq,$$

endlich nach § 77:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O,$$

so folgt durch Subtraction der ersten Gleichung von der Summe der vier übrigen als Bildungswärme des Carbonylchlorids:

$$555 = C + O + Cl_2 - COCl_2.$$

103. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe. Die Verbrennung mit Sauerstoff und eventuell (bei Chloroform) Wasserstoff zu Kohlensäure, Wasser und Chlorwasserstoff, liefert nach THOMSEN folgende Wärmetönungen:

Methylchlorid . .	CH_3Cl	1648
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	3219
Propylchlorid . .	C_3H_7Cl	4802
Isobutylchlorid .	C_4H_9Cl	6379

Methylenchlorid .	CH_2Cl_2	1068 (BERTHELOT, OGIER)
Aethylenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	2720
Chloroform. . .	$CHCl_3$	1389

104. Schwefelverbindungen. Die Verbrennungswärme des gasförmigen Schwefelkohlenstoffes beträgt nach THOMSEN (134):

$$2651 = CS_2 + 3O_2 - CO_2 - 2SO_2.$$

Hieraus und aus der Bildungswärme der Kohlensäure (§ 95)

$$970 = C + O_2 - CO_2$$

sowie der schwefligen Säure (§ 82):

$$1422 = 2S + 2O_2 - 2SO_2,$$

ergiebt sich die Bildungswärme des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs:

$$-260 = C + 2S - CS_2.$$

Für flüssigen Schwefelkohlenstoff ist die Bildungswärme um den Betrag der Verdampfungswärme (64 K.) grösser, also — 196 K.

105. Bei der Verbrennung der gasförmigen Substanz zu schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser fand THOMSEN folgende Wärmetönungen:

Methylmercaptan	CH_4S	2988
Aethylmercaptan	C_2H_6S	4556
Methylsulfid	C_2H_6S	4573
Aethylsulfid	$C_4H_{10}S$	7722
Rhodanmethyl	CH_3NCS	3921
Methylsenföl	CH_3NCS	3921
Allylsenföl	C_3H_5NCS	6754
Thiophen	C_4H_4S	6106

106. Stickstoffverbindungen. Einige von THOMSEN gemessene Verbrennungswärmen, zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser, sind:

Cyan	C_2N_2	2596
Cyanwasserstoff	CHN	1586
Acetonitril	C_2H_3N	3121
Propionitril	C_3H_5N	4714

Methylamin	CH_5N	2583
Dimethylamin	C_2H_7N	4205
Trimethylamin	C_3H_9N	5826
Aethylamin	C_2H_7N	4157
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	7345
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	10524
Propylamin	C_3H_9N	5757
Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	7254
Amylamin	$C_5H_{13}N$	8906
Allylamin	C_3H_7N	5313
Pyridin	C_5H_5N	6751
Piperidin	$C_5H_{11}N$	8338
Anilin	C_6H_7N	8385
Harnstoff	CH_4N_2O	1522 (STOHMANN
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$	3850 KLEBER und
Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	4632 LANGBEIN).

4. Kapitel. Wärmetönungen bei Reactionen zwischen Metallen und Metalloiden.

107. Lithium. Lithiummetall entwickelt bei der Zersetzung des Wassers nach THOMSEN (135) die Wärmemenge

$$491 = Li + aq - LiHO\ aq - H,$$

woraus sich leicht die Bildungswärme des Hydroxyds ergiebt.

Chlorlithium. Die Neutralisationswärme der Lithionlösung mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN:

$$138 = LiHO\ aq + HCl\ aq - LiCl\ aq.$$

Ebenso Bromlithium und Jodlithium.

Lithiumsulfat. Die Neutralisationswärme des Lithiumhydroxyds mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN:

$$313 = 2LiHO\ aq + H_2SO_4\ aq - Li_2SO_4\ aq.$$

108. Natrium. Natriummetall entwickelt bei der Zersetzung des Wassers nach THOMSEN (136) die Wärme:

$$434 = Na + aq - NaHO\ aq - H.$$

Chlornatrium. Die Neutralisationswärme der Natronlauge mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN (137) und BERTHELOT (138)

$$137 = NaHO\ aq + HCl\ aq - NaCl\ aq.$$

Unterchlorigsaures Natron. Die Lösung von Chlorgas in Natronlauge erfolgt nach THOMSEN (139) mit der Wärmeentwicklung:

$$246 = 2NaHO\ aq + Cl_2 - NaCl\ aq - NaClO\ aq.$$

Da nun:

$$274 = 2NaHO\ aq + 2HCl\ aq - 2NaCl\ aq$$

und nach § 77:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\ aq - O,$$

so folgt für die Zersetzung des unterchlorigsauren Natrons in Salzsäure und Sauerstoff die Wärmeentwicklung:

$$130 = NaClO\ aq - NaCl\ aq - O.$$

Chlorsaures Natron. Die Neutralisationswärme der Natronlauge mit Chlorsäure beträgt nach THOMSEN (140)

$$138 = NaHO\ aq + HClO_3\ aq - NaClO_3\ aq.$$

Ueberchlorsaures Natron. Die Neutralisationswärme mit Ueberchlorsäure beträgt nach BERTHELOT (141)

$$143 = NaHO\ aq + HClO_4\ aq - NaClO_4\ aq.$$

Bromnatrium. Neutralisationswärme mit Bromwasserstofflösung:

$$137 = NaHO\ aq + HBr\ aq - NaBr\ aq.$$

Ebenso verhält sich Jodwasserstoffsäure, während dagegen die Fluorwasserstoffsäure nach THOMSEN (142) die erheblich grössere Neutralisationswärme 163 besitzt.

109. Natriumsulfhydrat. Die Neutralisationswärme der Natronlauge mit Schwefelwasserstofflösung beträgt nach THOMSEN (143)

$$77 = NaHO\ aq + H_2S\ aq - NaHS\ aq.$$

Schwefelnatrium zersetzt sich in wässriger Lösung in Sulfhydrat und Hydroxyd, nach SABATIER (144) mit der Wärmeentwicklung:

$$150 = Na_2S + aq - NaHS\ aq - NaHO\ aq.$$

Da nun

$$77 = NaHO\ aq + H_2S\ aq - NaHS\ aq,$$

ferner nach § 81, für rhombischen Schwefel:

$$74 = S + H_2 + aq - H_2S\ aq,$$

endlich nach § 108:

$$868 = 2Na + aq - 2NaHO\ aq - H_2,$$

so ergiebt sich als Bildungswärme des festen Natriumsulfids:

$$869 = S + 2Na - Na_2S.$$

Schwefligsaures Natron. Die Neutralisationswärme mit schwefliger Säure beträgt nach THOMSEN (145)

$$290 = 2NaHO\ aq + SO_2\ aq - Na_2SO_3\ aq.$$

Ueberschüssige Säure vermehrt noch die entwickelte Wärme.

Unterschwefelsaures Natron. Die Neutralisationswärme mit Unterschwefelsäure beträgt nach THOMSEN (146)

$$271 = 2NaHO\ aq + H_2S_2O_6\ aq - Na_2S_2O_6\ aq.$$

Schwefelsaures Natron. Hierfür ist nach THOMSEN (147)

$$314 = 2NaHO\ aq + H_2SO_4\ aq - Na_2SO_4\ aq.$$

Saures schwefelsaures Natron. THOMSEN (147) fand für die Reaction von Schwefelsäure auf neutrales Natriumsulfat die Wärmetönung:

$$-18 = Na_2SO_4\ aq + H_2SO_4\ aq - 2NaHSO_4\ aq.$$

Daraus folgt durch Addition zur letzten Gleichung für die Bildung von saurem Sulfat aus Natron und Schwefelsäure:

$$148 = NaHO\ aq + H_2SO_4\ aq - NaHSO_4\ aq.$$

110. Salpetersaures Natron. Die Neutralisation mit Salpetersäure liefert:

$$137 = NaHO\ aq + HNO_3\ aq - NaNO_3\ aq.$$

Phosphorsaures Natron. Die Wärmetönungen bei der Entstehung der 3 Salze der Phosphorsäure sind nach THOMSEN (148)

$$148 = NaHO\ aq + H_3PO_4\ aq - NaH_2PO_4\ aq,$$

$$271 = 2NaHO\ aq + H_3PO_4\ aq - Na_2HPO_4\ aq,$$

$$340 = 3NaHO\ aq + H_3PO_4\ aq - Na_3PO_4\ aq.$$

Kohlensaures Natron. Gasförmige Kohlensäure löst sich in Natronlauge mit der Wärmeentwicklung nach THOMSEN (149)

$$261 = 2 NaHO\ aq + CO_2 - Na_2CO_3\ aq.$$

Da nun die Lösungswärme der Kohlensäure in Wasser (§ 65) beträgt:

$$59 = CO_2 + aq - CO_2\ aq,$$

so folgt für die Neutralisation mit Kohlensäurelösung:

$$202 = 2 NaHO\ aq + CO_2\ aq - Na_2CO_3\ aq.$$

Da nach § 109 die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure:

$$314 = 2 NaHO\ aq + H_2SO_4\ aq - Na_2SO_4\ aq,$$

so ergiebt sich bei der Zersetzung von kohlensaurem Natron durch Schwefelsäure eine Wärmetönung von:

$$112 = Na_2CO_3\,aq + H_2SO_4\,aq - Na_2SO_4\,aq - CO_2aq.$$

Saures kohlensaures Natron. Die Neutralisation der Natronlauge mit doppeltkohlensaurem Natron erfolgt nach THOMSEN mit der Wärmeentwicklung:

$$92 = NaHO\ aq + NaHCO_3\ aq - Na_2CO_3\ aq.$$

Da nun

$$202 = 2 NaHO\ aq + CO_2\ aq - Na_2CO_3\ aq,$$

so folgt für die Bildung von doppeltkohlensaurem Natron die Wärmetönung:

$$110 = NaHO\ aq + CO_2\ aq - NaHCO_3\ aq,$$

während BERTHELOT (150) durch direkte Messung 111 K. fand. Etwas abweichende Werthe erhielt MÜLLER (151).

111. Im Allgemeinen zeigen die Neutralisationswärmen der Natronlauge in verdünnter wässriger Lösung je nach der Natur der angewandten Säure ein sehr verschiedenes Verhalten, das besonders von THOMSEN (152) studirt worden ist. In erster Linie kommt es dabei darauf an, ob die Säure mit dem Natron nur ein einziges Salz zu bilden vermag, und ob sich dieses Salz in der verdünnten Lösung auch wirklich ausschliesslich bildet. Ist diese Bedingung erfüllt, wie bei vielen einbasischen Säuren, so wächst die entwickelte Wärme ein-

fach proportional der zugesetzten Säuremenge, bis zur vollständigen Neutralisation, worauf dann jede weitere Wärmeentwicklung aufhört. Das Maximum der entwickelten Wärme stellt dann die Neutralisationswärme vor, die überdies bei den hierher gehörigen Säuren (darunter HCl, HBr, HJ, $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3, HNO_3, $HClO_4$) den nämlichen Werth aufweist, nämlich ca. 137 K. pro Aequivalent; nur $HClO_4$, liefert den etwas grösseren Werth 141. Doch giebt es auch einbasische Säuren (wie HPO_3, $HClO$, HCN, HPO_2H_2, HFl), welche von diesem einfachen Verhalten in irgend einem Punkt abweichen. Die Erklärung hierfür ist wahrscheinlich in jedem Falle darin zu suchen, dass sich in der verdünnten Lösung ein chemischer Gleichgewichtszustand herausstellt, in welchem nicht nur das Natronsalz, sondern auch andere Stoffe in erheblicher Menge vorhanden sind.

112. Bei mehrbasischen Säuren lässt sich von vornherein erwarten, dass sich im Allgemeinen bei der Neutralisation nicht nur das neutrale, sondern gleichzeitig auch noch saure Salze bilden, so dass die Neutralisationswärme verwickeltere Gesetze befolgt. Doch giebt es trotzdem einzelne mehrbasische Säuren (H_2PtCl_6, H_2S), deren Neutralisationswärme den Charakter der einbasischen Säuren zeigt, so dass man daraus auf das entschiedene Vorherrschen eines einzigen Salzes (bei der Platinchlorwasserstoffsäure des neutralen, beim Schwefelwasserstoff des sauren Salzes) in der Lösung schliessen muss. Im Uebrigen wird bei zweibasischen Säuren die Neutralisationswärme von der Art des Auftretens des sauren Salzes abhängig sein. So bildet sich bei der Neutralisation von Natron durch zugesetzte Schwefelsäure zunächst vorwiegend das neutrale Salz, bis zur vollständigen Neutralisation der Lösung; hierauf, bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure, wird das neutrale Sulfat zum Theil wieder zersetzt und bildet mit der Säure saures Salz. Dieser Vorgang ist mit Wärmeabsorption verbunden und erreicht

niemals ein vollständiges Ende, da es sich hier um ein reciprokes Gleichgewicht handelt, in welchem alle betheiligten Stoffe: H_2SO_4, Na_2SO_4, $NaHSO_4$ in endlichen Mengen zugegen sind. Eine vollständige Behandlung dieses Problems ist erst möglich auf Grundlage der elektrolytischen Dissociationstheorie (§ 184). Aehnlich wie H_2SO_4 verhält sich H_2SeO_4, auch H_2CrO_4, H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2PO_3H, nur dass bei den letztgenannten Säuren die Umwandlung des neutralen Salzes in saures Salz nicht mit Wärmeabsorption, sondern mit Wärmeentwicklung verbunden ist.

113. Im Gegensatz zu den bisher genannten zweibasischen Säuren zeigen andere zweibasische Säuren, die sogen. schwachen Säuren, wenn sie zu Natronlauge zugesetzt werden, ein anderes Verhalten. Bei ihnen bildet sich nicht zuerst vorwiegend das neutrale Salz, sondern gleich von vornherein beträchtliche Mengen des sauren Salzes, so dass von Anfang an die Wärmetönung durchaus nicht proportional der Menge der angewandten Säure wächst und eine vollständige Neutralisation der Basis, also ein Abbrechen der Wärmeentwicklung überhaupt niemals erzielt wird. Hierher gehört CO_2, das sich noch am meisten den stärkeren Säuren nähert; daran schliessen sich B_2O_3, As_2O_3, endlich SiO_2, bei welcher Säure die Wärmeentwicklung am gleichmässigsten mit der Menge der Säure wächst, ohne an irgend einem bestimmten Punkte eine merkliche Unstetigkeit zu erfahren. Noch complicirter gestalten sich die Verhältnisse bei der Neutralisation durch drei- und mehrbasische Säuren, wie H_3PO_4, H_3AsO_4, $H_4P_2O_7$, H_5JO_6, weil hier in der Lösung ausser dem neutralen Salz die verschiedenen sauren Salze auftreten werden, die sich aus dem neutralen Salz unter Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption bilden können. So hat THOMSEN bei der Neutralisation von Natron durch wachsende Mengen Phosphorsäure zuerst eine Wärmeentwicklung, bis zu 3 Aequivalenten

H_3PO_4 auf 3 Aequivalente Natron, hierauf eine Wärmeabsorption um mehrere K beobachtet. Dies ist durch Versuche von BERTHELOT und LOUGUININE (153) bestätigt worden.

114. Kalium. Kaliummetall entwickelt bei der Zersetzung des Wassers nach THOMSEN (154) die Wärme

$$481 = K + aq - KHO\,aq - H.$$

Chlorkalium. Die Neutralisationswärme der Kalilauge mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN (155) und BERTHELOT (156)

$$137 = KHO\,aq + HCl\,aq - KCl\,aq.$$

Unterchlorigsaures Kali. Die Lösung von Chlorgas in Kalilauge erfolgt nachBERTHELOT (157) mit der Wärmeentwicklung:

$$254 = 2KHO\,aq + Cl_2 - KCl\,aq - KClO\,aq.$$

Da nun

$$274 = 2KHO\,aq + 2HCl\,aq - 2KCl\,aq$$

und nach § 77

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\,aq - O,$$

so folgt für die Zersetzung von unterchlorigsaurem Kali in Chlorkalium und Sauerstoff die Wärmeentwicklung:

$$122 = KClO\,aq - KCl\,aq - O.$$

Chlorsaures Kali. THOMSEN (158) fand für die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von festem chlorsaurem Kali ein festes Chlorkali und Sauerstoff:

$$97 = KClO_3 - KCl - O_3.$$

Ueberchlorsaures Kali. Nach BERTHELOT (159) ist die Neutralisationswärme der Kalilauge mit Ueberchlorsäure:

$$143 = KHO\,aq + HClO_4\,aq - KClO_4\,aq.$$

Bromkalium. Die Neutralisationswärme mit Bromwasserstofflösung ist:

$$137 = KHO\,aq + HBr\,aq - KBr\,aq.$$

Ebenso Jodwasserstoff, während dagegen Fluorwasserstoffsäure nach GUNTZ (160) die Neutralisationswärme 161 liefert.

115. Schwefligsaures Kali. Die Bildungswärme der beiden Salze aus Kalilauge und schwefliger Säure betragen nach BERTHELOT (161)

$$318 = 2KHO\,aq + SO_2\,aq - K_2SO_3\,aq$$
$$166 = KHO\,aq + SO_2\,aq - KHSO_3\,aq.$$

Schwefelsaures Kali. Die beiden Salze entstehen aus Kalilauge und Schwefelsäure nach THOMSEN (162) mit der Wärmeentwicklung:

$$313 = 2KHO\,aq + SO_3\,aq - K_2SO_4\,aq$$
$$148 = KHO\,aq + SO_3\,aq - KHSO_4\,aq.$$

Salpetersaures Kali. Die Neutralisationswärme mit Salpetersäure beträgt nach THOMSEN (163)

$$138 = KHO\,aq + HNO_3\,aq - KNO_3\,aq.$$

Kohlensaures Kali. Nach BERTHELOT (164) ist für die beiden Salze:

$$202 = 2KHO\,aq + CO_2\,aq - K_2CO_3\,aq$$
$$110 = KHO\,aq + CO_2\,aq - KHCO_3aq.$$

Da ferner nach § 65 die Lösungswärme der Kohlensäure

$$59 = CO_2 + aq - CO_2\,aq,$$

so folgt für die Bildung der beiden Carbonate aus gasförmiger Kohlensäure

$$261 = 2KHO\,aq + CO_2 - K_2CO_3\,aq$$
$$169 = KHO\,aq + CO_2 - KHCO_3\,aq.$$

116. Ammonium. Die Neutralisationswärme von Ammoniaklösung mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN (165)

$$123 = NH_3\,aq + HCl\,aq - NH_4Cl\,aq,$$

woraus sich mittelst der früheren Daten die Bildungswärme von Chlorammonium ergiebt.

Ueberchlorsaures Ammoniak. Die Neutralisation mit Ueberchlorsäure erfolgt nach BERTHELOT (166) mit der Wärmetönung:

$$129 = NH_3\,aq + HClO_4\,aq - NH_4ClO_4\,aq.$$

Schwefelammonium. Die Neutralisation mit Schwefelwasserstoff ergiebt nach THOMSEN (167)

$$62 = NH_3\,aq + H_2S\,aq - NH_5S\,aq.$$

Ammoniumsulfat. Die Neutralisationswärme des Ammoniaks mit Schwefelsäure beträgt:

$$282 = 2NH_3\ aq + H_2SO_4\ aq - (NH_4)_2SO_4\ aq.$$

Ammoniumnitrat. Die Neutralisation mit Salpetersäure ergiebt nach THOMSEN

$$123 = NH_3\ aq + HNO_3\ aq - NH_4NO_3\ aq.$$

Ammoniumnitrit. Mit salpetriger Säure ergiebt sich nach BERTHELOT:

$$91 = NH_3\ aq + HNO_2\ aq - NH_4NO_2\ aq.$$

117. Barium. THOMSEN (168) beobachtete bei der Auflösung von festem Bariumoxyd in verdünnter Salzsäure die Wärmetönung:

$$623 = BaO + 2HCl\ aq - BaCl_2\ aq,$$

ferner bei der Neutralisation von Barytwasser:

$$278 = Ba(HO)_2\ aq + 2HCl\ aq - BaCl_2\ aq,$$

woraus sich die Lösungswärme des Bariumoxyds in Wasser ergiebt:

$$345 = BaO + aq - Ba(HO)_2\ aq.$$

Die Neutralisationswärmen des Barytwassers mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff sind gleich der mit Salzsäure, die mit Fluorwasserstoff nach PETERSEN (169) für 1 Aequivalent HFl 161 K. Mit Schwefelwasserstoff bildet sich nur das Sulfhydrat, und zwar nach THOMSEN (170) mit der Wärmeentwicklung:

$$158 = Ba(HO)_2\ aq + 2H_2S\ aq - Ba(HS)_2\ aq.$$

Bariumsulfat. Die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN (171)

$$369 = Ba(HO)_2\ aq + SO_3\ aq - BaSO_4 - aq.$$

Bariumnitrat. THOMSEN (171) fand:

$$283 = Ba(HO)_2\ aq + 2HNO_3\ aq - Ba(NO_3)_2\ aq.$$

Daher erfolgt die Zersetzung des Sulfats durch Salpetersäure unter Wärmebindung:

$$-86 = BaSO_4 + 2HNO_3\ aq - Ba(NO_3)_2\ aq - SO_3\ aq.$$

Bariumcarbonat. Nach THOMSEN (172) ist die Wärmeentwicklung bei der Auflösung von Kohlensäure in Barytwasser:

$$277 = Ba(HO)_2\,aq + CO_2 - BaCO_3 - aq$$

oder, da nach § 65:

$$59 = CO_2 + aq - CO_2\,aq,$$

$$218 = Ba(HO)_2\,aq + CO_2\,aq - BaCO_3 - aq.$$

118. Strontium. Metallisches Strontium löst sich in Salzsäure nach THOMSEN (173) mit einer Wärmeentwicklung von:

$$1171 = Sr + 2HCl\,aq - SrCl_2\,aq - H_2,$$

während die Neutralisationswärme (174) des Strontiumoxyds beträgt:

$$570 = SrO + 2HCl\,aq - SrCl_2\,aq,$$

und die des gelösten Hydroxyds:

$$276 = Sr(HO)_2\,aq + 2HCl\,aq - SrCl_2\,aq.$$

Daraus die Lösungswärme des Oxyds in Wasser:

$$294 = SrO + aq - Sr(HO)_2\,aq.$$

119. Calcium. Metallisches Calcium entwickelt nach THOMSEN (175) bei der Auflösung in Salzsäure die Wärmemenge:

$$1086 = Ca + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq - H_2.$$

Dagegen Calciumoxyd (176):

$$460 = CaO + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq,$$

und Calciumhydroxyd:

$$305 = Ca(HO)_2 + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq.$$

Die Neutralisationswärmen für Bromcalcium und Jodcalcium gleichen der für Chlorcalcium.

Calciumcarbonat. Bei der Versetzung einer Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron und Fällung von kohlensaurem Kalk (Kalkspath) erhielt THOMSEN (177) die Wärmetönung:

$$-21 = CaCl_2\,aq + Na_2CO_3\,aq - 2NaCl\,aq - CaCO_3.$$

Da nun die Neutralisationswärme des Calciumoxyds:

$$460 = CaO + 2HCl\,aq - CaCl_2\,aq,$$

ferner die Neutralisationswärme der Salzsäure (§ 108):

$$274 = 2NaHO\,aq + 2HCl\,aq - 2NaCl\,aq,$$

endlich die Neutralisationswärme der Kohlensäure (§ 110)

$$261 = 2NaHO\,aq + CO_2 - Na_2CO_3\,aq,$$

so folgt für die Bildungswärme von Kalkspath aus Calciumoxyd und gasförmiger Kohlensäure:

$$426 = CaO + CO_2 - CaCO_3.$$

Kalkspath löst sich nach FAVRE und SILBERMANN (178) in Salzsäure mit geringerer Wärmeentwicklung als rhombischer Aragonit, weshalb der Uebergang aus der letzten Modifikation in die erstere mit Wärmeentwicklung verbunden ist.

120. **Magnesium.** Die Auflösung von metallischem Magnesium in Chlorwasserstoffsäure erfolgt nach THOMSEN (179) mit der Wärmetönung:

$$1083 = Mg + 2HCl\ aq - MgCl_2\ aq - H_2.$$

Magnesiumchlorid. Magnesiumsulfat. THOMSEN (180) fällte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia mit Barytwasser und mit Chlorbarium, und fand die Wärmetönungen:

$$58 = MgSO_4\ aq + Ba(HO)_2\ aq - Mg(HO)_2 - BaSO_4 - aq,$$
$$56 = MgSO_4\ aq + BaCl_2\ aq - MgCl_2\ aq - BaSO_4.$$

Da nun die Neutralisations-Wärme des Baryumhydroxyds (§ 117)

$$278 = Ba(HO)_2\ aq + 2HCl\ aq - BaCl_2\ aq,$$

so folgt für die Neutralisationswärme des Magnesiumhydroxyds mit Salzsäure:

$$276 = Mg(HO)_2 + 2HCl\ aq - MgCl_2\ aq.$$

Da ferner die Neutralisationswärme für Baryumsulfat (§ 117)

$$369 = Ba(HO)_2\ aq + SO_3\ aq - BaSO_4 - aq,$$

so folgt für Magnesiumsulfat:

$$311 = Mg(HO)_2 + SO_3\ aq - MgSO_4\ aq.$$

Magnesiumnitrat. THOMSEN (181) versetzte Magnesiumsulfat mit Baryumnitrat und erhielt die Wärmetönung:

$$49 = MgSO_4\ aq + Ba(NO_3)_2\ aq - Mg(NO_3)_2\ aq - BaSO_4.$$

Da nun bei der Zersetzung von Baryumsulfat durch Salpetersäure nach § 117 die Wärmetönung eintritt:

$$-86 = BaSO_4 + 2HNO_3\ aq - Ba(NO_3)_2\ aq - SO_3\ aq,$$

so ergiebt sich durch Addition der drei letzten Gleichungen die Neutralisationswärme für salpetersaure Magnesia:

$$274 = Mg(HO)_2 + 2HNO_3\ aq - Mg(NO_3)_2\ aq.$$

121. Aluminium. Bei der Auflösung von metallischem Aluminium in Salzsäure wird nach THOMSEN (182) die Wärme frei:

$$1199 = Al + 3HCl\ aq - AlCl_3\ aq - 3H.$$

Aluminiumhydroxyd. Die Neutralisationswärme mit Salzsäure beträgt nach THOMSEN:

$$281 = Al(HO)_3 + 3HCl\ aq - AlCl_3\ aq.$$

Die mit Schwefelsäure:

$$316 = Al(HO)_3 + \tfrac{3}{2}SO_3\ aq - \tfrac{1}{2}Al_2S_3O_{12}\ aq.$$

122. Chrom. THOMSEN (183) fand als Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von schwefelsaurem Chromoxyd durch Kalilauge:

$$445 = Cr_2(SO_4)_3\ aq + 6KHO\ aq - 3K_2SO_4\ aq - 2Cr(HO)_3,$$

oder, da nach § 115

$$939 = 6KHO\ aq + 3SO_3\ aq - 3K_2SO_4\ aq,$$

die Neutralisationswärme des Chromoxyds mit Schwefelsäure:

$$494 = 2Cr(HO)_3 + 3SO_3\ aq - Cr_2(SO_4)_3\ aq.$$

Ferner erhielt THOMSEN für die Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoff

$$206 = Cr(HO)_3 + 3HCl\ aq - CrCl_3\ aq.$$

Chromsäure. Die Neutralisationswärme mit Natronlauge beträgt nach THOMSEN für das neutrale Salz:

$$247 = H_2CrO_4\ aq + 2NaHO\ aq - Na_2CrO_4\ aq,$$

für das saure Salz:

$$132 = H_2CrO_4\ aq + NaHO\ aq - NaHCrO_4\ aq.$$

123. Mangan. Die Einwirkung von Salzsäure auf metallisches Mangan erfolgt nach THOMSEN (184) mit der Wärmetönung:

$$494 = Mn + 2HCl\ aq - MnCl_2\ aq - H_2.$$

Die Neutralisationswärme des Manganhydroxyds beträgt:

$$230 = Mn(HO)_2 + 2HCl\,aq - MnCl_2\,aq,$$

also, da:

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

die Bildungswärme des Hydroxyds aus Mangan, Sauerstoff und Wasser:

$$948 = Mn + O + H_2O - Mn(HO)_2.$$

Manganosulfat. Die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure beträgt:

$$266 = Mn(HO)_2 + H_2SO_4\,aq - MnSO_4\,aq.$$

Manganonitrat. Die Neutralisation mit Salpetersäure ergiebt:

$$230 = Mn(HO)_2 + 2HNO_3\,aq - Mn(NO_3)_2\,aq.$$

Manganocarbonat. Beim Fällen von kohlensaurem Manganoxydul aus einer Lösung von Manganosulfat mittelst kohlensaurem Natron findet nach THOMSEN eine Abkühlung statt, nämlich:

$$-20 = MnSO_4\,aq + Na_2CO_3\,aq - MnCO_3 - Na_2SO_4\,aq.$$

Da nun

$$266 = Mn(HO)_2 + H_2SO_4\,aq - MnSO_4\,aq$$

und nach § 110:

$$112 = Na_2CO_3\,aq + H_2SO_4\,aq - Na_2SO_4\,aq - CO_2\,aq,$$

so ergiebt sich als Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von Manganhydroxyd mit gelöster Kohlensäure:

$$134 = Mn(HO)_2 + CO_2\,aq - MnCO_3 - aq.$$

Uebermangansaures Kali. Für die Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung erhielt THOMSEN (185) die Wärmetönung:

$$1747 = 2KMnO_4\,aq + 5H_2O_2\,aq + 6HCl\,aq - 2KCl\,aq - 2MnCl_2\,aq - 5O_2.$$

Da nun nach § 76:

$$1155 = 5H_2O_2\,aq - 5O - aq,$$

so folgt für die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Kaliumpermanganat durch Salzsäure:

$$592 = 2KMnO_4\,aq + 6HCl\,aq - 2KCl\,aq - 2MnCl_2\,aq - 5O.$$

124. Eisen. Bei der Versetzung von metallischem Eisen mit Chlorwasserstofflösung erhielt THOMSEN die Wärmetönung:

$$213 = Fe + 2HCl\ aq - FeCl_2\ aq - H_2.$$

Die Neutralisationswärme des Eisenoxydulhydrats beträgt:

$$214 = Fe(HO)_2 + 2HCl\ aq - FeCl_2\ aq,$$

also, da

$$684 = H_2 + O - H_2O,$$

die Bildungswärme des Ferrohydroxyds:

$$683 = Fe + O + H_2O - Fe(HO)_2.$$

Bei der Behandlung von Eisenchlorür in salzsaurer Lösung mit unterchloriger Säure erhielt THOMSEN (186) die Wärmeentwicklung:

$$550 = 2FeCl_2\ aq + HCl\ aq + HClO\ aq - 2FeCl_3\ aq.$$

Da nun nach § 77:

$$93 = HClO\ aq - HCl\ aq - O,$$

so folgt für die Ueberführung von Eisenchlorür durch Salzsäure und Sauerstoff in Eisenchlorid:

$$457 = 2FeCl_2\ aq + 2HCl\ aq + O - 2FeCl_3\ aq,$$

und da nach § 77:

$$102 = Cl_2 + aq - 2HCl\ aq - O,$$

so beträgt die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Eisenchlorid aus Chlorür und Chlorgas:

$$559 = 2FeCl_2\ aq + Cl_2 - 2FeCl_3\ aq.$$

Der direkte Versuch ergab 555 K.

Für Ferrihydroxyd beträgt die Neutralisationswärme mit Salzsäure nach THOMSEN (187):

$$334 = 2Fe(HO)_3 + 6HCl\ aq - 2FeCl_3\ aq,$$

mit Schwefelsäure:

$$339 = 2Fe(HO)_3 + 3H_2SO_4\ aq - Fe_2(SO_4)_3\ aq,$$

mit Salpetersäure:

$$340 = 2Fe(HO)_3 + 6HNO_3\ aq - 2Fe(NO_3)_3\ aq.$$

125. Zink. Die Lösung von Zink in Salzsäure erfolgt nach THOMSEN (188) mit der Wärmetönung:

$$342 = Zn + 2HCl\ aq - ZnCl_2\ aq - H_2.$$

Die Neutralisationswärme des Hydroxyds mit Salzsäure beträgt:

$$199 = Zn(HO)_2 + 2HCl\ aq - ZnCl_2\ aq,$$

mit Bromwasserstoff:

$$201 = Zn(HO)_2 + 2HBr\ aq - ZnBr_2\ aq,$$

mit Jodwasserstoff:

$$201 = Zn(HO)_2 + 2HJ\ aq - ZnJ_2\ aq,$$

mit Schwefelsäure:

$$234 = Zn(HO)_2 + H_2SO_4\ aq - ZnSO_4\ aq,$$

mit Salpetersäure:

$$199 = Zn(HO)_2 + 2HNO_3\ aq - Zn(NO_3)_2\ aq,$$

mit Essigsäure:

$$180 = Zn(HO)_2 + 2C_2H_4O_2\ aq - Zn(C_2H_3O_2)_2\ aq.$$

126. Kupfer. Nach THOMSEN (189) ist die Wärmeentwicklung bei der Fällung von metallischem Kupfer aus Kupfersulfatlösung mittelst Eisen:

$$372 = CuSO_4\ aq + Fe - FeSO_4\ aq - Cu,$$

ferner die Neutralisationswärme des Kupferoxyds mit Salzsäure:

$$153 = CuO + 2HCl\ aq - CuCl_2\ aq,$$

mit Schwefelsäure:

$$184 = CuO + H_2SO_4\ aq - CuSO_4\ aq,$$

mit Salpetersäure:

$$149 = CuO + 2HNO_3\ aq - Cu(NO_3)_2\ aq.$$

Die Neutralisation von Kupferoxydul durch Schwefelsäure giebt nach THOMSEN die Wärmeentwicklung:

$$152 = Cu_2O + H_2SO_4\ aq - CuSO_4\ aq - Cu.$$

Die mit Salzsäure (190):

$$147 = Cu_2O + 2HCl\ aq - 2CuCl - aq.$$

BERTHELOT (191) erhielt beträchtlich abweichende Werthe.

127. Quecksilber. Die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls beträgt nach THOMSEN (192) und NERNST (193):

$$222 = 2Hg + O - Hg_2O.$$

Die Neutralisationswärme des Oxyduls mit Salpetersäure:

$$58 = Hg_2O + 2HNO_3\ aq - 2HgNO_3\ aq.$$

Die Bildungswärme des festen Quecksilberchlorürs:

$$313 = Hg + Cl - HgCl.$$

Die des Bromürs (aus flüssigem Brom):

$$245 = Hg + Br - HgBr.$$

Die des Jodürs (aus festem Jod):

$$142 = Hg + J - HgJ.$$

Dagegen die Bildungswärme des Quecksilberoxyds:

$$207 = Hg + O - HgO.$$

Die des Chlorids:

$$532 = Hg + Cl_2 - HgCl_2.$$

Die des festen Bromids (aus flüssigem Brom):

$$405 = Hg + 2Br - HgBr_2.$$

Die des Jodids (mit festem Jod):

$$243 = Hg + 2J - HgJ_2.$$

Die des Sulfids nach THOMSEN (194):

$$149 = Hg + S - HgS.$$

Ueber die Wärmetönungen bei der Amalgambildung hat namentlich BERTHELOT (195) ausführliche Untersuchungen angestellt.

128. Silber. THOMSEN fand für die Neutralisationswärme des Oxyds mit Salpetersäure:

$$109 = Ag_2O + 2HNO_3\ aq - 2AgNO_3\ aq.$$

Ferner bei der Zersetzung von Silbernitrat durch Kupfer die Wärmeentwicklung:

$$356 = 2AgNO_3\ aq + Cu - Cu(NO_3)_2\ aq - 2Ag,$$

bei der Zersetzung durch Salzsäure:

$$158 = AgNO_3\ aq + HCl\ aq - HNO_3\ aq - AgCl.$$

Durch Bromkalium:

$$201 = AgNO_3\ aq + KBr\ aq - KNO_3\ aq - AgBr.$$

Durch Jodkalium:

$$264 = AgNO_3\ aq + KJ\ aq - KNO_3\ aq - AgJ.$$

BERTHELOT (196) fand etwas abweichende Werthe.

Die Neutralisationswärme des Silberoxyds mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN:

$$145 = AgO + H_2SO_4\ aq - Ag_2SO_4\ aq.$$

129. **Blei.** Die Neutralisationswärme von Bleioxyd mit Essigsäure beträgt nach THOMSEN:

$$155 = PbO + 2C_2H_4O_2 \text{ aq} - Pb(C_2H_3O_2)_2 \text{ aq}.$$

Durch Fällung von Bleiacetat mit Zink erhielt THOMSEN (197) die Wärmetönung:

$$350 = Pb(C_2H_3O_2)_2 \text{ aq} + Zn - Zn(C_2H_3O_2)_2 \text{ aq} - Pb,$$

ferner durch Zersetzung von Bleinitrat mit Chlorkalium:

$$45 = Pb(NO_3)_2 \text{ aq} + 2KCl \text{ aq} - PbCl_2 - 2KNO_3 \text{ aq}.$$

Die Fällung von Bleinitrat mit Schwefelwasserstoffwasser ergiebt nach BERTHELOT (198):

$$113 = Pb(NO_3)_2 \text{ aq} + H_2S \text{ aq} - PbS - 2HNO_3 \text{ aq}.$$

Die Neutralisationswärme des Bleioxyds mit Schwefelsäure beträgt nach THOMSEN:

$$234 = PbO + H_2SO_4 \text{ aq} - PbSO_4 - \text{aq}.$$

Die mit Salpetersäure:

$$178 = PbO + 2HNO_3 \text{ aq} - Pb(NO_3)_2 \text{ aq}.$$

130. **Platin.** THOMSEN (199) fand für die Entstehung von krystallisirtem Natriumplatinchlorid aus Platin, Chlornatrium, Chlorgas und dem Krystallwasser die Wärmeentwicklung:

$$929 = Pt + 2NaCl + 2Cl_2 + 6H_2O - Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O.$$

Die Lösungswärme des Salzes beträgt:

$$-106 = Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + \text{aq} - Na_2PtCl_6 \text{ aq}.$$

Die Neutralisationswärme:

$$272 = H_2PtCl_6 \text{ aq} + 2NaHO \text{ aq} - Na_2PtCl_6 \text{ aq}.$$

Für die Bildungswärme des festen Platinoxydulhydrats fand THOMSEN:

$$179 = Pt + O + H_2O - PtH_2O_2.$$

IV. Abschnitt.

Beziehungen zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie.

1. Capitel. Formulirung und Beweis des Princips.

131. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie bestimmt die Richtung eines eintretenden Processes, — eine Frage,

die von dem ersten Hauptsatz gar nicht berührt wird. Z. B. die Gleichung des ersten Hauptsatzes (§ 74)

$$684 = H_2 + O - H_2O$$

sagt nur aus, dass, wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff bei constantem Druck zu flüssigem Wasser verbinden, die Herstellung der anfänglichen Temperatur eine Wärmeabgabe von 684 K. an die Umgebung erfordert, und umgekehrt, dass diese Wärme gebunden wird, wenn das Wasser sich in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt; sie ertheilt aber keinen Aufschluss darüber, ob sich Knallgas wirklich zu Wasser verbindet, oder ob sich Wasser in Knallgas zersetzt, oder ob der Process überhaupt in irgend einer Richtung direkt vor sich gehen kann. Der zweite Hauptsatz dagegen besagt, dass der Process nur in einer der beiden genannten Richtungen vollzogen werden kann, falls keine anderweitigen bleibenden Zustandsänderungen in der Natur eintreten sollen. (Wenn anderweitige Veränderungen zugelassen werden, kann offenbar der Process in beiden Richtungen ausgeführt werden, da man sowohl Wasser durch die verschiedensten Mittel zersetzen, als auch Wasserstoff auf verschiedenen Wegen oxydiren kann.) Dagegen lässt der zweite Hauptsatz noch die Frage offen, ob der Process in der einen von ihm als möglich angegebenen Richtung auch wirklich von selber eintritt, oder ob es dazu etwa noch einer besonderen geeigneten auslösenden Wirkung (z. B. Funke) bedarf, ebenso wie er auch gar nichts über den zeitlichen Verlauf des Processes lehrt.

132. Die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes erheischt als Vorbedingung, dass sich die in der Natur stattfindenden Processe nur in einer Richtung ausführen lassen, dass es also unmöglich ist, einen einmal vollzogenen Process in allen seinen Theilen rückgängig zu machen (denn wäre dies möglich, so wäre der Process in beiden Richtungen ausführbar). Die Entscheidung dieser Frage kann nur durch die Erfahrung

geliefert werden; doch lässt sich beweisen, dass, wenn man nur eine einzige Art von Processen kennt, die sich nicht vollständig rückgängig machen lassen, eine unendlich grosse Anzahl anderer daraus abgeleitet werden kann. So hat CLAUSIUS bei seiner Begründung des zweiten Hauptsatzes den einen Satz an die Spitze gestellt, dass der Process der Wärmeleitung sich nicht vollständig rückgängig machen lässt. Ebenso könnte man auch den Process der Reibung, oder der Diffusion, oder den der Ausdehnung ohne äussere Arbeitsleistung zum Ausgangspunkt nehmen.

133. Ein Process, der sich nicht vollständig rückgängig machen lässt, heisst irreversibel. Damit ein Process irreversibel ist, genügt es also nicht, dass er sich nicht direkt umkehren lässt — das ist auch bei vielen mechanischen Processen der Fall, die nicht irreversibel sind (vergl. § 134) — sondern dass es überhaupt auf keinerlei Weise, auch nicht durch Anwendung von beliebigen Maschinen, auch nicht mittelst Verwandlung von Arbeit in Wärme oder umgekehrt, möglich ist, den Anfangszustand wiederherzustellen, ohne dass anderweitige Veränderungen zurückbleiben.

134. Während die in der Natur stattfindenden Processe nach dem zweiten Hauptsatz sämmtlich irreversibel sind, kann man gewisse ideale Processe ersinnen, die sich vollständig rückgängig machen lassen und daher als reversibel bezeichnet werden. Dahin gehört die Ausdehnung eines Gases unter Ueberwindung eines Druckes, der dem Druck des Gases gleich ist, der Uebergang von Wärme aus einem Körper in einen andern von gleicher Temperatur, das Auskrystallisiren eines Stoffes aus gesättigter Lösung u. s. w. Damit ein Process reversibel ist, braucht er aber nicht direkt umkehrbar zu sein; es genügt, wenn man ihn überhaupt auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen kann. So ist z. B. die Schwingung eines Pendels, einer elastischen Feder, sowie

jeder streng periodische Process reversibel, weil nach Ablauf einer Periode der Anfangszustand vollständig wiederhergestellt ist. Die reversiblen Processe spielen sowohl bei dem Beweise, als auch bei den Anwendungen des zweiten Hauptsatzes eine wichtige Rolle.

135. Da die Entscheidung darüber, ob ein bestimmter Process irreversibel oder reversibel ist, nur davon abhängt, ob er sich auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen lässt oder nicht, so kommt es dabei lediglich auf die Beschaffenheit des Anfangszustandes und die des Endzustandes an, nicht aber auf den sonstigen Verlauf des Processes, und zwar muss offenbar bei irreversiblen Processen der Endzustand durch eine gewisse Eigenschaft vor dem Anfangszustand ausgezeichnet sein, während bei reversiblen Processen diese beiden Zustände in gewisser Weise gleichwerthig sind. Der zweite Hauptsatz lehrt diese charakteristische Eigenschaft der beiden Zustände kennen, er lehrt also auch, falls die beiden Zustände gegeben sind, von vornherein bestimmen, ob in der Natur ein Uebergang vom ersten zum zweiten oder vom zweiten zum ersten Zustand möglich ist. Dazu müssen aber die beiden Zustände vollkommen genau charakterisirt werden, insbesondere müssen ausser der chemischen Beschaffenheit der in Frage kommenden Körper in beiden Zuständen auch ihre physikalischen Bedingungen: Aggregatzustand, Temperatur, Druck bekannt sein, ebenso wie das bei der Aufstellung des Energieprincips der Fall ist.

136. Das Problem, dessen Lösung der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie enthält, ist in gewisser Weise demjenigen ähnlich, welches Berthelot durch sein »Princip des Arbeitsmaximums« zu lösen suchte; denn in beiden Fällen handelt es sich um die Auffindung des Kennzeichens, welches die Richtung der in der Natur eintretenden Aenderungen bestimmt. Doch sind auch gewisse Unterschiede vorhanden. Erstlich richtet Ber-

THELOT sein Augenmerk lediglich auf die chemische Energie, er lässt es also zu, dass andere, sogenante fremde Energieen, störend eingreifen und die aus dem Princip an sich fliessenden Folgerungen modificiren und sogar ins Gegentheil verkehren können. Diese fremden Energieen, deren Einfluss übrigens bei BERTHELOT gar nicht quantitativ bestimmbar ist, kommen im zweiten Hauptsatz nicht vor; derselbe umfasst überhaupt alle Einflüsse, die möglicherweise zur Geltung kommen können; eine einzige Ausnahme würde den Satz im Ganzen hinfällig machen. Ein zweiter wichtiger Unterschied ist der, dass BERTHELOT, zwar nicht bei der Formulirung, wohl aber bei den Anwendungen seines Princips auf einen endlichen Process, sich nicht auf die Betrachtung des Anfangs- und des Endzustandes beschränkt, sondern sehr häufig auch die Zwischenzustände mit heranzieht, so dass sein Princip in diesen Fällen gar nicht direkt für endliche, sondern, was einen sehr wesentlichen Unterschied bedingt, nur für jeden einzelnen der unendlich kleinen aufeinanderfolgenden Zustandsänderungen Gültigkeit besitzen soll. Diese Beschränkung ist beim zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie nicht vorhanden.

137. Im Folgenden werden die Hauptformen, die dem zweiten Hauptsatz von verschiedenen Autoren gegeben worden sind, dargestellt werden. Vorausgeschickt ist ein möglichst kurzer und umfassender Beweis, soweit er sich bei beschränktem Raum in grossen Zügen angeben lässt. Er erstreckt sich zunächst aut vollkommene Gase. Wenn ein vollkommenes Gas unendlich langsam sein Volumen V ändert, so dass in jedem Augenblick mechanisches und thermisches Gleichgewicht herrscht, so ist nach dem ersten Hauptsatz (§ 51), da die Energie des Gases $U = C_v T$ (§ 55), die in einem Zeitelement von Aussen zugeführte Wärme:

$$dQ = C_v dT + \frac{p\,dV}{A}$$

oder, da

$$p = \frac{RT}{V} \quad (\S\ 8),$$

$$dQ = C_v dT + \frac{RTdV}{AV}.$$

138. Wenn die Zustandsänderung adiabatisch erfolgt, so ist $dQ = 0$, und durch Integration der letzten Gleichung ergiebt sich, dass die Function:

$$C_v \log T + \frac{R}{A} \log V$$

constant bleibt. Nennen wir also die Grösse

$$S = C_v \log T + \frac{R}{A} \log V + const.$$

die Entropie des Gases (definirt bis auf eine von der Natur des Gases abhängige additive Constante, die durch Festsetzung eines Nullzustandes nach Willkür fixirt werden kann) so bleibt die Entropie bei der beschriebenen adiabatischen Zustandsänderung des Gases constant.

139. Bei Wärmezufuhr ändert sich die Entropie eines Gases, und zwar in dem § 137 betrachteten Falle um:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Sie nimmt also zu oder ab, je nachdem Wärme zugeführt oder abgeleitet wird. Diese Formel gilt aber keineswegs allgemein, sondern nur dann, wenn die gleichzeitig geleistete äussere Arbeit $= \frac{pdV}{A}$ ist.

140. Lässt man Wärme von einem Gas durch Leitung auf ein zweites übergehen, doch so, dass mit der äusseren Umgebung keinerlei Wärmeaustausch stattfindet und dabei wieder in jedem Augenblick thermisches und mechanisches Gleichgewicht herrscht, was z. B. durch langsame Compression eines der Gase erzielt werden kann, so ist für das erste Gas in jedem Zeitelement:

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}, \quad \text{für das zweite:} \quad dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2}.$$

Aber nach der Voraussetzung ist:

$$dQ_1 = - dQ_2 \quad \text{und} \quad T_1 = T_2.$$

Also: $dS_1 + dS_2 = 0.$

Oder bei einer endlichen Zustandsänderung:

$$S_1 + S_2 = const.$$

141. Die beiden in § 138 und § 140 beschriebenen idealen Processe sind reversibel, da sie direkt umgekehrt werden können, ohne bleibende äussere Zustandsänderungen zu hinterlassen. Daraus folgt leicht, dass ein System von beliebig vielen vollkommenen Gasen aus einem gegebenen Zustand durch einen reversibeln Process in jeden anderen, durch irgend welche Werthe der Volumina und Temperaturen charakterisirten Zustand gebracht werden kann, ohne dass anderweitige bleibende Zustandsänderungen eintreten, wenn nur die Summe der Entropieen aller der Gase in beiden Zuständen dieselbe ist. Denn durch successive Combination der beiden beschriebenen Processe kann man auf reversiblem Wege sowohl das Volumen jedes Gases einzeln verändern als auch Wärme aus einem Gas in ein anderes schaffen. Dabei bleibt aber immer die Summe der Entropieen, oder die Entropie des Systems, constant. Mit anderen Worten: die Gleichheit der Entropieen in beiden Zuständen ist eine hinreichende Bedingung für die Ausführbarkeit eines reversiblen Processes von einem Zustand zum andern, ohne anderweitige bleibende Zustandsänderungen.

142. Nun führen wir die einzige Voraussetzung ein, dass der Uebergang eines einzelnen vollkommenen Gases in einen Zustand gleicher Temperatur und grösseren Volumens, ohne anderweitige Aenderungen, irreversibel ist (vergl. § 133). Diesem Uebergang entspricht nach der Definition der Entropie (§ 138) eine Vergrösserung der Entropie des Gases. Dann lässt sich mit Hilfe von § 141 unschwer beweisen, dass der Uebergang eines Systems von beliebig vielen vollkommenen Gasen in irgend einen

Zustand grösserer Entropie, ohne anderweitige Zustandsänderungen, irreversibel ist, oder mit anderen Worten, dass es unmöglich ist, die Entropie eines Systems vollkommener Gase zu verkleinern, ohne dass anderweitige bleibende Zustandsänderungen in der Natur eintreten. Wenn daher ein System vollkommener Gase auf irgend eine Weise in einen anderen Zustand übergegangen ist, ohne dass in der Natur anderweitige Zustandsänderungen eingetreten sind, so ist die Entropie des Systems im Endzustand entweder grösser, oder, im Grenzfall, ebenso gross als im Anfangszustand. Im ersten Fall ist der Process irreversibel, im zweiten reversibel. Die Gleichheit der Entropieen bildet also nunmehr nicht allein eine hinreichende, sondern zugleich auch die nothwendige Bedingung für die Reversibilität des Ueberganges von dem einen Zustand zum andern.

143. Verallgemeinerung auf ein System von beliebigen Körpern. Wir denken uns zunächst mit dem System, in welchem beliebige physikalische und chemische Aenderungen vorgehen können, einen beliebigen, reversiblen oder irreversiblen, Kreisprocess ausgeführt, der also das System genau in seinen Anfangszustand zurückbringt. Die äusseren Wirkungen auf das System sollen aber nur in mechanischer Arbeitsleistung und in Wärmeaufnahme oder -Abgabe bestehen, welche durch eine beliebige Anzahl geeigneter Wärmereservoire vermittelt wird. Nach Beendigung des Processes sind in der Natur keine anderen bleibenden Zustandsänderungen eingetreten, als dass die Wärmereservoire ihren Zustand geändert haben. Nehmen wir also als Träger der Wärme in den Reservoiren lauter vollkommene Gase an, die etwa auf constantem Volumen oder unter constantem Druck gehalten werden, so kann nach § 142 die Summe der Entropieen aller Gase nicht kleiner geworden sein. Bezeichnet nun dQ die von einem Reservoir während eines Zeitelements an das System abgegebene Wärme,

T die Temperatur des Reservoirs in diesem Augenblick, so ist die entsprechende Entropieänderung des Reservoirs nach § 139:

$$-\frac{dQ}{T},$$

und es gilt für die gesammte Entropieänderung die Bedingung:

$$-\int \frac{dQ}{T} \geqq 0.$$

Die CLAUSIUS'sche Form des zweiten Hauptsatzes.

Nach dem ersten Hauptsatz (§ 51) ist ferner, wenn U die Energie des Systems, dW die in einem Zeitelement geleistete äussere Arbeit bezeichnet:

$$dQ = dU + \frac{dW}{A},$$

also durch Integration, da Anfangszustand und Endzustand des Systems identisch sind, die ganze geleistete Arbeit:

$$\int dW = A \int dQ.$$

144. Wir wollen nun den speciellen Fall betrachten, dass der beschriebene Kreisprocess aus lauter thermodynamisch-chemischen Gleichgewichtszuständen besteht, mit der näheren Bestimmung, dass sowohl die Temperatur als auch der Druck in jedem Augenblick allen Theilen des Systems gemeinsam ist. Dann ist auch die Temperatur eines Wärmereservoirs in dem Augenblick, wo es in Function tritt, gleich der Temperatur des Systems, und die in einem Zeitelement geleistete äussere Arbeit ist:

$$dW = p\,dV,$$

wenn V das gesammte Volumen des Systems bezeichnet. Da jetzt der Process reversibel ist, so ergiebt sich aus § 143:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

oder durch Substitution des Werthes von dQ aus demselben §:

$$\int \frac{dU + \frac{p\,dV}{A}}{T} = 0,$$

in welchem Ausdruck nur solche Grössen vorkommen, die sich auf den Zustand des Systems selber beziehen. Diese Gleichung besagt, dass das Differential

$$\frac{dU + \frac{p\,dV}{A}}{T},$$

summirt über eine beliebige Reihe von stetig aneinander gereihten Gleichgewichtszuständen des Systems, die schliesslich wieder in den Anfangszustand übergehen, den Werth Null ergiebt. Daraus folgt, dass, wenn man die Summe nicht auf eine in sich zurücklaufende Reihe von Zuständen, sondern von einem bestimmten Anfangszustand nur bis zu einem andern bestimmten Zustand hin erstreckt, ihr Betrag unabhängig ist von der Wahl der Zwischenzustände. Denn ergäbe er sich als auf zwei verschiedenen Wegen verschieden, so könnte man immer, mit passender Benutzung dieser beiden Wege — den einen als Hinweg, den andern als Rückweg genommen — eine in den Anfangszustand zurücklaufende Reihe von Zuständen construiren, für welche dem gefundenen Satz widersprochen würde. Diese Summe nun, deren Werth nur von den beiden Zuständen, die den Integrationsweg begrenzen, abhängt, heisst nach CLAUSIUS die Entropie S des Systems im zweiten Zustand, bezogen auf den ersten Zustand als Nullzustand. In der Definition der Entropie eines Systems in einem bestimmten Zustand ist also noch eine additive Constante willkürlich, die von der Wahl des Nullzustandes abhängt. Ihr Differential ist demnach

$$dS = \frac{dU + \frac{p\,dV}{A}}{T}.$$

Da die Entropie eines Körpersystems sich immer als die Summe einer Anzahl von Gliedern darstellt, die sich auf die einzelnen Körper des Systems beziehen, so ergiebt sich daraus durch geeignete Zerlegung in die einzelnen Glieder auch die Entropie eines einzelnen Körpers oder Körpertheils.

145. Ist der Nullzustand der Entropie ein für alle Mal fixirt, etwa so, dass er mit dem Nullzustand der Energie (§ 49) zusammenfällt, so kann man die Entropie des Systems in irgend einem Zustand durch die Ausführung eines beliebigen reversibeln Processes messen, der das System in den Nullzustand bringt. Dieser ideale Process hat natürlich nichts zu thun mit den Zustandsänderungen, die das System in Wirklichkeit später erleidet oder früher erlitten hat. Die Erweiterung der Definition der Entropie auf andere als Gleichgewichtszustände bietet keine principielle Schwierigkeit, sie vollzieht sich in derselben Weise wie bei der Energie, die zunächst auch nur für Gleichgewichtszustände definirt ist. — Wäre die Energie U und das Volumen V des Systems in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck allgemein bekannt, so könnte man unmittelbar wie oben bei den vollkommenen Gasen durch Integration den Werth von S bestimmen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, so muss man sich im Allgemeinen mit der letzten Differentialgleichung begnügen. Für den Beweis und für viele Anwendungen des zweiten Hauptsatzes genügt es aber, zu wissen, dass diese Differentialgleichung wirklich die eindeutige Definition der Entropie darstellt.

146. Die gegebene Definition der Entropie eines beliebigen Körpersystems reicht aus, um, ohne Hinzufügung weiterer Voraussetzungen, für jedes Körpersystem im Wesentlichen den nämlichen Gedankengang einzuschlagen, wie oben bei vollkommenen Gasen (§ 137 bis § 142), so dass wir gleich hier das allgemeine Resultat aussprechen können: Alle in der Natur stattfindenden

Processe, sei es, dass sie spontan eintreten oder durch besondere Einwirkungen hervorgerufen werden, verlaufen in der Richtung, dass die Summe der Entropieen sämmtlicher daran betheiligter Körper (einschliesslich etwaiger Wärmereservoire) vergrössert wird. Im Grenzfall, für reversible Processe, bleibt die Summe ungeändert. Dieser Satz nimmt, auf verschiedene specielle Fälle angewendet, verschiedene Formen an, von denen sich einige durch die besondere Bequemlichkeit ihrer Handhabung auszeichnen. Doch ist die hier gegebene die einzige Form, die sich auch für endliche Zustandsänderungen aussprechen lässt, ohne dass man eine specielle Angabe der äusseren Bedingungen nöthig hat, unter denen die Processe verlaufen. Alle anderen Formen des zweiten Hauptsatzes gelten im Allgemeinen nur für unendlich kleine Zustandsänderungen, oder mathematisch gesprochen: sie führen auf Differentialgleichungen, die sich nicht vollständig integriren lassen, ohne dass man specielle Angaben über die äusseren Bedingungen hinzufügt (constanter Druck, constante Temperatur u. s. w.) — Der Ausspruch, dass die Entropie des Weltalls zunimmt, hat ohne besondere Interpretation ebenso wenig einen physikalischen Sinn, wie der, dass die Energie des Weltalls constant ist, weil diese Grössen sich nicht definiren lassen. Doch gewinnen beide Sätze eine Bedeutung, wenn man statt des Weltalls ein endliches Körpersystem setzt, welches so gross genommen ist, dass darauf keine merklichen Einwirkungen von aussen her stattfinden. Letztere Bedingung ist immer erfüllbar, da die Energie und die Entropie von der Grössenordnung des Volumens, die äusseren Wirkungen aber nur von der Grössenordnung der Oberfläche sind.

2. Capitel. Allgemeine Anwendungen des Princips.

147. Wenn in einem Kreisprocess nach Art des in § 143 beschriebenen statt beliebig vieler Wärmereservoire

nur zwei von den constanten Temperaturen T_1 und T_2 benutzt werden, so erhält man den bekannten sogen. CARNOT-CLAPEYRON'schen Kreisprocess und der zweite Hauptsatz geht über in

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0,$$

während die im Ganzen geleistete mechanische Arbeit nach dem ersten Hauptsatz beträgt (§ 143)

$$\int dW = A \int dQ = A(Q_1 + Q_2).$$

Hier bedeuten Q_1 und Q_2 nach Grösse und Vor zeichen die von den beiden Reservoiren abgegebenen Wärmemengen.

Ist in einem speciellen Fall die geleistete Arbeit $\int dW = 0$, so ist $Q_2 = -Q_1$, und der Process führ keine andere bleibende Veränderung herbei, als den Uebergang der Wärme Q_1 aus dem ersten in das zweite Reservoir. Dann fordert die Ungleichung des zweiten Hauptsatzes, dass, falls $T_1 > T_2$, Q_1 positiv, d. h. die Wärme geht aus dem wärmeren in das kältere Reservoir.

Ist in einem anderen speciellen Fall der Kreisprocess reversibel, so wird aus der Ungleichung des zweiten Hauptsatzes eine Gleichung, und die beiden Q, die demnach nothwendig entgegengesetztes Vorzeichen haben, stehen im Verhältniss der Temperaturen; durch sie ist dann auch die äussere Arbeit $A(Q_1 + Q_2)$ bestimmt.

148. Auf dem letzten Satz beruht die im Wesentlichen schon von W. THOMSON gegebene Vervollständigung der Definition der Temperatur (vergl. § 6) für solche Gebiete, in denen die Angaben der verschiedenen Gasthermometer auseinandergehen. Hat man nämlich zwei Wärmereservoire, das eine von der Temperatur des schmelzenden Eises, das andere von unbekannter, aber constanter Temperatur, so führe man zwischen ihnen einen reversiblen CARNOT-CLAPEYRON'schen Kreisprocess mit einer beliebigen Substanz aus. Dann ergiebt nach dem Obigen

das Verhältniss der von den beiden Reservoiren abgegebenen (bezw. aufgenommenen) Wärmemengen multiplicirt mit 273 die gesuchte absolute Temperatur. — Wie zur vollständigen Definition der Temperatur, so kann der zweite Hauptsatz auch zu einer vollständigen Definition des Moleküls führen; indess würde ein näheres Eingehen auf diese Aufgabe bei dem jetzigen Stande der Theorie wohl noch verfrüht scheinen.

149. Wenn nur ein einziges Wärmereservoir von der constanten Temperatur T vorhanden ist, so lautet nach § 143 der zweite Hauptsatz:

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} \leqq 0,$$

und der erste:

$$\int dW = A \int dQ = AQ,$$

d. h. Q, die vom Reservoir abgegebene Wärme, ist, ebenso wie die geleistete Arbeit, negativ, oder: es wird Arbeit verbraucht und Wärme erzeugt. Ist aber der Process reversibel, so verschwindet das Ungleichheitszeichen, und sowohl die geleistete Arbeit als auch die erzeugte Wärme ist $= 0$. Auf diesem Satz beruht die Wichtigkeit des zweiten Hauptsatzes für isotherme reversible Kreisprocesse.

150. Richtung eines eintretenden Processes. Wir betrachten im Folgenden nicht mehr Kreisprocesse, sondern den Beginn des Eintritts irgend einer thermisch-chemischen Veränderung, die in der Natur mit irgend einem durch beliebige chemische Eigenschaften definirten Körpersystem vor sich geht. In dem System, wie auch in der Umgebung, soll überall gleichmässige Temperatur T und gleichmässiger Druck p herrschen. Die Zustandsänderung soll aber gar keiner einschränkenden Bedingung unterworfen sein. Dann ist nach dem ersten Hauptsatz die von aussen eintretende Wärme:

$$dQ = dU + p\,dV.$$

Da ferner nach dem zweiten Hauptsatz der Eintritt einer Veränderung mit einer Vergrösserung der Gesammt-Entropie verbunden ist, so hat man

$$dS + dS_0 > 0,$$

wobei S_0 die Entropie des umgebenden Mediums (etwa der Atmosphäre oder einer calorimetrischen Flüssigkeit) bedeutet. Dabei ist nach § 139

$$dS_0 = -\frac{dQ}{T}$$

und durch Substitution des Werthes von dQ:

$$dS - \frac{dU}{T} - \frac{p\,dV}{AT} > 0.$$

Diese Ungleichung, in welcher nur solche Grössen vorkommen, die sich auf das System selbst beziehen, spricht die allgemeine Bedingung für den Eintritt einer Zustandsänderung aus, unabhängig von jeder Beschränkung in Bezug auf die Regulirung der Temperatur, des Druckes, der zugeführten Wärme u. s. w. In ihr gipfeln daher alle von verschiedenen Autoren aus dem zweiten Hauptsatz für die thermochemischen Erscheinungen hergeleiteten Schlüsse.

151. Da der letzte Ausdruck im Allgemeinen nicht das vollständige Differential einer bestimmten Grösse bildet, so lässt sich die Ungleichung nicht vollständig integriren, d. h. der zweite Hauptsatz gestattet keinen allgemeinen Ausspruch über eine endliche Zustandsänderung des Systems, falls man von den Veränderungen in der Umgebung des Systems absieht, wie das ja auch von vornherein einleuchtend ist und ebenso auch für den ersten Hauptsatz gilt. Will man zu einem Satz für eine endliche Zustandsänderung des Systems allein gelangen, so muss man gewisse äussere Bedingungen kennen, welche die Integration der Ungleichung gestatten. Unter diesen sind im Folgenden die merkwürdigsten Fälle hervorgehoben, die also nun für beliebige endliche Zustands-

änderungen gelten und sich unmittelbar aus der letzten Differentialungleichung ergeben:

1. bei constantem Volumen $V (dV = 0)$ und constanter Energie $U (dU = 0)$ wächst die Entropie S des Systems [GIBBS (200)],
2. bei constantem Volumen V und constanter Entropie S nimmt die Energie U des Systems ab [GIBBS (200)],
3. bei constantem Volumen V und constanter Temperatur T wächst die Grösse $S - \frac{U}{T}$, oder, was dasselbe bedeutet: die Grösse $U - TS$ (freie Energie) nimmt ab [H. v. HELMHOLTZ (201)].
4. bei constanter Temperatur T und constantem Druck p wächst die Grösse:

$$S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{AT} = \Phi,$$

oder, was dasselbe bedeutet: die Grösse $U - TS + \frac{pV}{A}$ (thermo-dynamisches Potential) nimmt ab [DUHEM (202)].

152. Diese Sätze legen einen Vergleich nahe mit dem BERTHELOT'schen Princip vom Arbeitsmaximum; nach diesem soll im Allgemeinen beim Fehlen äusserer Einwirkungen ($dV = 0$ oder $p = 0$) und bei constant gehaltener Temperatur die Wärmetönung positiv sein. Da nun die Wärmetönung in diesem Falle nach § 58 einfach durch die Abnahme der Energie U des Systems bestimmt wird, so verlangt das BERTHELOT'sche Princip eine Abnahme von U, und der Unterschied gegen den zweiten Hauptsatz besteht darin, dass nach letzterem (§ 151, Satz 3) nicht die Energie U, sondern die freie Energie $U - TS$ abnehmen muss. Der Widerspruch beider Principien wird also verschwinden, wenn die Aenderungen des Gliedes TS klein sind, wie z. B. bei tieferen Temperaturen; er wird aber beträchtlich werden, wenn

das betreffende Glied sich stark ändert, wie das z. B. bei grossen Werthen von S (in Gasen und in Lösungen) der Fall sein kann. Häufig liefert bekanntlich das BERTHELOT-sche Princip richtige Resultate; dann stimmt es mit dem zweiten Hauptsatze überein. Wo die Uebereinstimmung aber aufhört, wird das BERTHELOT'sche Princip unrichtig.

153. Wenn man die »chemische Verwandtschaft« oder »Affinität« in dem Sinne definirt, dass jeder bei constanter Temperatur ohne äussere Arbeitsleistung vor sich gehende chemische Process im Sinne der stärkeren Verwandtschaft erfolgt, so ist demnach das allgemeine Maass der in einem solchen Process von der Verwandtschaftskraft geleisteten Arbeit oder der zur Befriedigung kommenden Affinität (nicht die Wärmetönung, die auch negativ sein kann, sondern) die Abnahme der freien Energie $U - TS$ des Systems, die nothwendig positiv ist. Ist der Process ausserdem reversibel, so ist die ihm entsprechende Affinität $= 0$. In diesem Sinne hat VAN'T HOFF (203) auf Grund des OSTWALD'schen Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte (§ 180) für eine Anzahl organischer Säuren die Affinität in Calorien berechnet, welche in einer Normallösung einer Säure bei der Vereinigung aller Ionen zu Säuremolekülen zur Geltung kommt. Es ist dies die Differenz der freien Energieen in den beiden idealen Zuständen, welche gänzlich verschwindender und vollständig eingetretener Dissociation entsprechen. Ist diese Affinität 0, so dissociirt sich die Säure in doppeltnormaler Lösung gerade zur Hälfte.

154. Die so definirte Affinität stellt zugleich die Grösse der äusseren mechanischen Arbeit vor, die durch die betreffende Reaction geleistet werden könnte, wenn sie auf reversiblem isothermen Wege vorgenommen würde. Denn nach § 150 gilt für jede reversible Zustandsänderung des Systems die Gleichung

$$dS - \frac{dU}{T} - \frac{p\,dV}{AT} = 0,$$

welche, für constantes T integrirt, ausspricht, dass bei endlichen Veränderungen die Abnahme der freien Energie $U - TS$ gleich ist der geleisteten äusseren Arbeit $\int \frac{p\,dV}{A}$.

155. Erfolgt ein isothermer Process nicht mit verschwindender Arbeitsleistung, sondern, wie das bei den meisten chemischen Processen der Fall ist, unter constantem Druck p, so kann er auch gegen die chemische Affinität vor sich gehen. Denn nach § 151, Satz 4, muss dann nicht die freie Energie, sondern das thermodynamische Potential, welches sich von der freien Energie durch das Glied $\frac{pV}{A}$ unterscheidet, abnehmen. Nach dem Vorigen erfolgt also ein solcher Process immer in der Richtung, dass die wirklich geleistete äussere Arbeit $\left(\text{Zunahme von } \frac{pV}{A}\right)$ kleiner ist als die Abnahme der freien Energie, d. h. als die Arbeit, welche durch einen reversibeln isothermen Uebergang in den nämlichen Endzustand geleistet werden könnte. Bezeichnet man das thermodynamische Potential einer chemischen Verbindung dadurch, dass man die Molekularformel in eckige Klammern setzt, so folgt z. B. aus der Explosionsfähigkeit des Knallgases:

$$[H_2O] < [H_2] + [O] \quad \text{(vergl. § 131).}$$

Die Zahlenwerthe für diese drei Grössen lassen sich erst finden, wenn die Daten irgend eines Processes bekannt sind, durch welche Wasser auf reversiblem Wege in Knallgas verwandelt wird, wie z. B. bei der Zersetzung durch Temperaturerhöhung. Eine ähnliche Ungleichung lässt sich für jeden chemischen Process aufstellen, ebenso wie umgekehrt die Kenntniss des thermodynamischen Potentials es gestattet, den Verlauf eines Processes, der bei constanter Temperatur und constantem Druck verläuft, vorauszusagen.

3. Capitel. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen.

156. Aus der im § 150 für den Eintritt eines thermochemischen Processes aufgestellten nothwendigen Bedingung ergiebt sich sogleich eine für das Gleichgewicht des Systems hinreichende Bedingung. Wird auf »passive« Widerstände (Verzögerungen des Eintritts thermodynamisch möglicher Reactionen) keine Rücksicht genommen (204), so liegt darin zugleich auch die nothwendige Bedingung des Gleichgewichts. Dieselbe lautet: Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn für jede mögliche Zustandsänderung:

$$\delta S - \frac{\delta U}{T} - \frac{p \delta V}{AT} = 0.$$

Denn dann kann nach § 150 nach keiner einzigen Richtung ein Process eintreten.

Diese Bedingung zerfällt in soviel einzelne Gleichungen, als verschiedene Arten von Zustandsänderungen möglich sind. Bei ihrer weiteren Behandlung gehen je nach der Wahl der unabhängigen Variabeln die verschiedenen Theorien auseinander. In der folgenden Darstellung soll die Temperatur, der Druck und die Massen aller stofflichen Bestandtheile des Systems als unabhängige Variable gewählt werden, namentlich aus dem Grunde, weil sie sich der Beobachtung am unmittelbarsten darbieten.

157. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet für jede bei constanter Temperatur und constantem Druck mögliche Zustandsänderung:

$$\delta\left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{AT}\right) = \delta\Phi = 0.$$

Dagegen für jede Aenderung der Temperatur allein:

$$\frac{\partial}{\partial}\frac{S}{T} - \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{p}{AT}\frac{\partial}{\partial}\frac{V}{T} = 0,$$

für jede Aenderung des Druckes allein:

$$\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p} - \frac{p}{AT}\frac{\partial V}{\partial p} = 0.$$

Der Inhalt der ersten Gleichung führt das chemische Gleichgewicht wesentlich auf die Beschaffenheit der Function Φ zurück. Die Abhängigkeit dieser Function von T und p ergiebt sich allgemein mit Benützung der letzten beiden Gleichungen durch Differentiation von

$$\Phi = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{AT}.$$

Nämlich:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{U + \frac{pV}{A}}{T^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{V}{AT}.$$

Der erste Ausdruck steht in naher Beziehung zur Wärmetönung (§ 60), der zweite zur Volumenänderung des Systems, falls eine Reaction bei constanter Temperatur und unter constantem Druck stattfindet. Beide Gleichungen liefern daher einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen diesen beiden direkt zu beobachtenden Grössen und der Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck.

158. Das System bestehe aus einer Anzahl homogener (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartiger), durch bestimmte Berührungsflächen getrennter Körper. Dann wird das Volumen, die Energie, die Entropie und also auch Φ sich als eine Summe darstellen, in welcher jedes Glied sich auf einen speciellen Körper bezieht und zwar jedenfalls in der Weise, dass es der Gesammtmasse des Körpers proportional ist und ausserdem von seinem inneren Zustand, d. h. von den Mengenverhältnissen der einzelnen in ihm vorhandenen Molekülarten, sowie von Temperatur und Druck abhängt. Dieser innere Zustand eines einzelnen homogenen Körpers, einschliesslich Temperatur und Druck, im Gegensatz zu seiner Gesammtmasse, heisst nach GIBBS die Phase des Körpers. Der Zustand des Systems ist bestimmt durch die Phasen und durch die Massen aller Körper.

159. Die Zahl der Phasen braucht nicht übereinzu-

stimmen mit der Anzahl der im System vorhandenen chemischen Stoffe, sie kann kleiner oder grösser sein. Doch gilt hier ein allgemeines, zuerst von GIBBS aufgestelltes Gesetz: die GIBBS'sche Phasenregel. Die weitere Verfolgung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$, die hier nicht näher ausgeführt werden kann, ergiebt nämlich das allgemeine Resultat, dass n von einander unabhängige chemische Bestandtheile, deren Massen beliebig gegeben sind, nicht mehr als $n + 2$ coëxistirende Phasen bilden können (z. B. für $n = 1$ 3 Phasen, etwa eine feste, eine flüssige und eine gasförmige, oder auch zwei feste und eine gasförmige, wie bei Schwefel, u. s. w.). In diesem Höchstfalle sind alle $n + 2$ Phasen, einschliesslich Temperatur und Druck, vollständig bestimmt, unabhängig von den angewandten Substanzmengen, sie bilden einen »$n + 2$fachen Punkt«. Durch Wärmezufuhr, Compression, weiteren Zusatz von Substanzen können nur die Massen der Körper, nicht aber die Phasen verändert werden. Mit jeder Phase weniger wächst aber die Zahl der Variabeln, welche in dem System der Phasen noch willkürlich sind, um Eins. So können z. B. n unabhängige chemische Bestandtheile bei beliebig gegebener Temperatur und beliebig gegebenem Druck höchstens n Phasen bilden u. s. w.

160. Einer Erläuterung bedarf noch der Ausdruck: »unabhängige chemische Bestandtheile«. Von vornherein sind im System soviele unabhängige Bestandtheile anzunehmen, als chemisch einfache Stoffe (Elemente) darin vorhanden sind. Aus dieser Zahl scheiden aber diejenigen als abhängige Bestandtheile aus, deren Menge durch die der übrigen Bestandtheile in jeder Phase von vornherein bereits mitbestimmt ist. Diese Unterscheidung lässt sich strenge durchführen, sie hängt jedoch nicht zusammen mit der Beantwortung der Frage, ob die Bestandtheile chemisch verbunden oder nur physikalisch gemischt sind. So enthält Salmiak, das sich beim Verdampfen

zersetzt, trotzdem nur einen einzigen unabhängigen Bestandtheil, weil durch die Menge des Stickstoff auch die des Wasserstoft und die des Chlor in jeder Phase von vornherein mitbestimmt ist. Demgemäss kann bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck Salmiak nur 1 Phase bilden. Wenn aber Salzsäuredampf oder Ammoniakdampf im Ueberschuss zugesetzt werden, so entstehen zwei unabhängige Bestandtheile; also können dann in dem gedachten Fall zwei Phasen neben einander bestehen. Auch durch die Annahme neuer Molekülarten (wie sie z. B. durch die elektrolytische Dissociationstheorie vielfach gefordert wird) wird die Zahl der unabhängigen Bestandtheile und somit die der möglichen Phasen nicht verändert; denn wenn auch dadurch zunächst die Zahl der Variabeln vermehrt wird, so wächst zugleich auch die Zahl der möglichen Zustandsänderungen und damit auch die der Gleichgewichtsbedingungen (§ 156) in gleicher Weise.

161. Die Gibbs'sche Phasenregel hat besonders durch die Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom (205) eine weitgehende experimentelle Bestätigung erhalten. So liefern $n = 2$ unabhängige Bestandtheile, wie SO_2 und H_2O, einen 4fachen Punkt (die vier coexistirenden Phasen $SO_2 \cdot 7H_2O$ fest, SO_2 in H_2O gelöst flüssig, SO_2 flüssig, SO_2 gasförmig, Temperatur 12·1°, Druck 1770 Millim. Quecksilber). Die Frage, ob SO_2 in wässriger Lösung ein Hydrat bildet, berührt nach der Auseinandersetzung im vorigen Paragraphen die Gültigkeit der Phasenregel in keiner Weise. Ferner liefern $n = 3$ unabhängige Bestandtheile, wie Na_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O einen 5fachen Punkt ($Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$ test, die beiden einfachen Salze krystallisirt, wässrige Lösung und Wasserdampf, Temperatur 22°, Druck 19·6 Millim.) Aendert man den Zustand des Systems, etwa durch Wärmezufuhr, so ändern sich nur die Massen, nicht die Phasen, und dies geht so lange fort, bis eine der Massen 0 geworden und also

eine Phase ganz verschwunden ist: welche, das hängt von den anfänglich vorhandenen Massen ab. Erst von da ab ändern sich bei weiterer Wärmezufuhr die Phasen, einschliesslich Temperatur und Druck. Da nun das System $n + 1$ Phasen bildet, so ist durch eine einzige Variable, etwa durch die Temperatur oder durch den Druck, die Grösse aller anderen Phasenvariabeln bestimmt. (Vollständig heterogenes Gleichgewicht.)

162. Für das vollständig heterogene Gleichgewicht (n unabhängige Bestandtheile in $n + 1$ Phasen) besteht eine einfache Beziehung zwischen der Abhängigkeit des Druckes p von der Temperatur T und der Wärmeentwicklung Q, welche durch eine isotherme Compression des Systems um das Volumen V hervorgerufen wird. Dieselbe fliesst aus den Gleichungen § 157 und lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{A}{T} \cdot \frac{Q}{V}.$$

Ihre durchgehende experimentelle Bestätigung bildet eine der wichtigsten Stützen des zweiten Hauptsatzes. Zuerst stellte sie CLAUSIUS für den einfachen Fall eines einzigen Bestandtheils in zwei Aggregatzuständen auf (Verdampfungswärme, Schmelzwärme), später erweiterte sie KIRCHHOFF (206) auf das heterogene Gleichgewicht zweier Bestandtheile (drei coexistirende Phasen: Festes Salz, wässrige Lösung, Wasserdampf). Ihre Anwendbarkeit auf chemische Processe zeigte zuerst HORSTMANN (207) an der Dissociationswärme von Salmiak. Ein weiteres Beispiel für ein vollständig heterogenes Gleichgewicht bildet die Dissociation von carbaminsaurem Ammoniak in Ammoniak und Kohlensäure (ein Bestandtheil, zwei coexistirende Phasen), so lange die beiden Gase in äquivalenten Mengen zugegen sind. Sobald aber eins sich im Ueberschuss befindet, tritt ein neuer unabhängiger Bestandtheil hinzu, und das Gleichgewicht zweier coexistirender Phasen hängt von zwei Variabeln (etwa Temperatur und Druck) ab.

163. Die Aggregatzustände der Phasen sind beliebig: gasförmig, flüssig oder fest; doch kann in einem Gleichgewichtszustand coexistirender Phasen immer nur eine einzige gasförmige Phase vorkommen, da bei zwei sich berührenden Gasen immer noch Diffusion und somit Vermehrung der Entropie möglich ist. Diese gasförmige Phase befindet sich natürlich mit jeder einzelnen der anderen Phasen im Gleichgewicht, sodass man auch sagen kann: Alle festen und flüssigen coexistirenden Phasen senden den nämlichen Dampf aus. Wenn die gasförmige Phase nicht vorhanden ist (condensirtes System), so ist der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht des Systems ziemlich gering, und man kann häufig ohne merklichen Fehler den Druck als gegeben (etwa Atmosphärendruck) voraussetzen; dann geht aus der Phasenregel (§ 159) hervor, dass n unabhängige Bestandtheile nicht mehr als $(n + 1)$ feste und flüssige Phasen, also einen $(n + 1)$fachen Punkt bilden können, in welchem dann alle Phasen, einschliesslich der Temperatur, bestimmte Werthe haben. Ein solcher Punkt ist z. B. für Wasser $(n = 1)$ der Gefrierpunkt; für ein Salz und Wasser $(n = 2)$ der Punkt, wo sich das Kryohydrat ausscheidet, oder auch, wie für Arsenbromür und Wasser, der Punkt, wo aus zwei sich berührenden flüssigen Schichten ein fester Bestandtheil sich niederzuschlagen beginnt [B. Roozeboom (208)]; für zwei Salze und Wasser $(n = 3)$ der Punkt, wo die Lösung sowohl mit den einfachen Salzen als auch mit dem Doppelsalz in Berührung ist u. s. w. Bei Wärmezufuhr ändern sich dann wieder nur die Massen, nicht die Phasen, und erst wenn eine Phase ganz verschwunden ist, tritt eine Aenderung der Temperatur ein und es besteht das vollständig heterogene Gleichgewicht, dessen Eigenschaften schon im vorigen § besprochen sind.

164. Wenn die n unabhängigen Bestandtheile nur n Phasen bilden, so sind diese noch von zwei Variabeln

abhängig, als welche öfters Temperatur und Druck genommen werden, manchmal auch bequemer andere Grössen. So wird beim Gleichgewicht einer verdampfenden oder gefrierenden Salzlösung (zwei Bestandtheile in zwei Phasen) gewöhnlich als erste unabhängige Variable die Concentration der Lösung, als zweite die Temperatur oder der Druck benutzt (Dampfspannungserniedrigung oder Siedepunktserhöhung). Auch hier lassen sich die Gleichungen § 157 allgemein zur Berechnung der Wärmeentwicklung benutzen. Wesentlich mit ihrer Hilfe hat zuerst KIRCHHOFF (206) die Verdünnungswärme einer wässrigen Salzlösung, d. h. die Wärmeentwicklung beim Verdünnen einer grossen Quantität Lösung von beliebiger Concentration mit 1 Grm. Wasser folgendermaassen berechnet:

$$\frac{R}{A} T^2 \frac{d \log nat \frac{p}{P}}{dT},$$

wobei vorausgesetzt ist, dass der Wasserdampf den Gasgesetzen gehorcht. R bedeutet darin die für den Wasserdampf charakteristische Constante (§ 9), p und P die Spannung des Wasserdampfes, wenn er bei der Temperatur T mit der Lösung oder mit reinem Wasser in Berührung ist. Bei der Differentiation bleibt die Concentration constant. Zu derselben Formel gelangte H. VON HELMHOLTZ (209) und ebenso DUHEM (210). Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Verdünnungswärme sehr klein, und daher das Verhältniss $\frac{p}{P}$ bei gegebener Concentration von der Temperatur nahezu unabhängig (Gesetz von BABO).

165. Wenn n unabhängige Bestandtheile ein System von $n - 1$ Phasen bilden, so sind noch drei Phasenvariable willkürlich. Ein Beispiel hierfür bietet das von B. ROOZEBOOM (211) untersuchte Gleichgewicht von Mischkrystallen isomorpher Stoffe (z. B. Kaliumchlorat und

Thalliumchlorat) mit wässriger Lösung (drei Bestandtheile in 2 Phasen). Denn der Mischkrystall stellt, wie RETGERS und ROOZEBOOM gezeigt haben, nicht etwa zwei Phasen, d. h. eine räumliche Nebeneinanderlagerung der beiden einfachen Krystalle, sondern eine einzige Phase von veränderlicher Zusammensetzung vor. Daher ist das genannte Gleichgewicht nicht nur von der Temperatur und dem Druck allein, sondern auch von der Zusammensetzung des Mischkrystalles abhängig. Erst beim Hinzutritt einer dritten Phase (z. B. eines von dem ersten verschiedenen Mischkrystalles der beiden Salze) sind alle Phasen durch Temperatur und Druck bestimmt.

166. Wenn n unabhängige Bestandtheile ein System von r homogenen Körpern bilden, so sind nach der GIBBS'schen Regel noch $n + 2 - r$ Phasenvariable (innere Variable) des Systems willkürlich. Dazu kommen noch die Massen (die äusseren Variabeln) der r Körper, so dass zur vollständigen Bestimmung des Zustandes $n + 2$ Grössen erforderlich sind. Man erkennt daraus, dass in jedem Falle, für jede Phasenzahl, der Zustand des Systems durch die Mengen der n unabhängigen Bestandtheile und durch zwei andere Grössen, etwa Druck und Temperatur, oder Volumen und Energie, bestimmt ist. Die Zahl der Phasen r ist dabei bis zu einem gewissen Grade willkürlich, d. h. ein System von bestimmten chemischen Bestandtheilen in bestimmten Mengen kann bei bestimmtem Druck und Temperatur oder bei bestimmtem Volumen und Energie, im Allgemeinen verschieden viel Phasen bilden und daher auch verschiedene Gleichgewichtszustände annehmen, deren jeder vollständig definirt ist. Unter allen diesen ist aber ein bestimmter Zustand der stabilste, nämlich derjenige, welcher bei gegebener Temperatur und Druck das absolute Maximum von Φ, oder, bei gegebenem Volumen und Energie, das absolute Maximum von S aufweist (§ 151). Die weitere Verfolgung dieses Satzes ergiebt das Resultat, dass im

Allgemeinen ein Zustand um so stabiler ist, je mehr Phasen er enthält (212).

4. Capitel. Gasgemenge.

167. Die im vorigen Capitel aufgestellten allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen eines Systems lassen sich weiter verfolgen, wenn die Abhängigkeit der charakteristischen Grössen: des Volumens, der Energie und der Entropie von dem Druck, der Temperatur und den Mengen der einzelnen Phasenbestandtheile bekannt ist. Dies ist mit grosser Annäherung der Fall für Gasgemenge, insofern sie den Gesetzen von BOYLE und GAY-LUSSAC folgen, ferner dem DALTON'schen Gesetz, dass der Druck p eines Gasgemenges gleich ist der Summe der Partialdrucke der einzelnen, das ganze Volumen allein erfüllend gedachten Gase, und endlich dem Gesetz, dass bei der Vermischung der einzelnen Gase keine Wärmetönung auftritt, abgesehen von der durch etwaige äussere Arbeit hervorgerufenen. Aus diesen Sätzen ergiebt sich, dass das Volumen eines Gasgemenges einfach durch die Summe der darin enthaltenen Moleküle berechnet wird, ferner die Energie durch die Summe der Partialenergieen.

168. Zu diesen Sätzen für das Volumen und für die Energie, welche unmittelbar aus der Erfahrung abgeleitet werden können, kommt noch ein entsprechender für die Entropie, der für die Anwendung der entwickelten Theorie ebenso unentbehrlich ist, aber in den wenigsten Fällen direkt geprüft werden kann: dass die Entropie eines Gasgemenges gleich ist der Summe der Entropieen der einzelnen Gase, wenn sie bei derselben Temperatur allein das ganze Volumen ausfüllen. Denn die Abhängigkeit der Entropie eines Gemenges von den Mengen der einzelnen Bestandtheile kann nur dadurch direkt gemessen werden, dass man das Gemenge auf einem reversiblen Wege in die einzelnen Bestandtheile trennt (213) (§ 145). Der ausgesprochene Satz ist aber immer richtig, wenn

die Existenz halbdurchlässiger Wände vorausgesetzt wird, welche für einzelne Gase absolut undurchdringlich, für andere aber in beliebigem Grade durchdringlich sind.

169. Wir setzen im Folgenden voraus, dass das ganze System eine einzige gasförmige Phase bildet; die übrigen Fälle werden im nächsten Capitel behandelt werden. Es seien n, n_1, n_2, ... die Molekülzahlen der einzelnen, durch ihre Moleküle definirten Gase, die Summe dieser Molekülzahlen N, ferner die Verhältnisse:

$$\frac{n}{N} = C, \quad \frac{n_1}{N} = C_1, \quad \frac{n_2}{N} = C_2, \ldots$$

die numerischen Concentrationen der einzelnen Molekülarten. Wenn dann in dem Gasgemenge eine chemische Umwandlung (Zersetzung) möglich ist, bei welcher die gleichzeitigen Aenderungen der Molekülzahlen n sich verhalten wie die einfachen ganzen Zahlen ν, ν_1, ν_2, ... positiv oder negativ, je nachdem die Molekülzahlen durch den Process vergrössert oder verkleinert werden, so findet nach der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$ (§ 157) in Bezug auf diese Umwandlung reciprokes Gleichgewicht statt (214), wenn

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots = a b^{\frac{1}{T}} \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu+\nu_1+\nu_2+\ldots},$$

wobei a und b nur von der Natur der einzelnen Gase, aber nicht von ihren Mengen und auch nicht von dem Druck und der Temperatur abhängen. Diese Gleichung enthält noch die Voraussetzung, dass die Molekularwärme eines zusammengesetzten Gases gleich der Summe der Atomwärmen ist (§ 30). Lässt man dieselbe fallen, so tritt auf der rechten Gleichungsseite noch der Faktor T^c hinzu, wo c eine dritte Constante bezeichnet.

170. Das obige Gesetz für die Dissociation von Gasen ist von verschiedenen Forschern auf verschiedenen Wegen abgeleitet worden, in einer speciellen Form schon von Guldberg und Waage, aus den Principien der Wärmetheorie zuerst von Horstmann (215). Die allgemeine

Form, welche die Abhängigkeit des Gleichgewichts von dem Druck und von der Temperatur enthält, ist zuerst von GIBBS (216) gegeben worden, der auch ihre Richtigkeit an den Versuchen von SAINTE-CLAIRE DEVILLE und TROOST, sowie an denen von PLAYFAIR und WANKLYN über die Zersetzung von Stickstoffsuperoxyd bestätigte. Später sind VAN DER WAALS (217) und BOLTZMANN (218) auf ganz verschiedenartigen Wegen von der kinetischen Gastheorie ausgehend zu der nämlichen Formel gelangt. Letzterer bestätigte die Dissociationsformel auch an den Beobachtungen von A. NAUMANN über die Zersetzung von Stickstoffsuperoxyd, N_2O_4, und an denen von MEIER und CRAFTS über die Zersetzung des Joddampfes, J_2. Die neueren sorgfältigen Versuche von E. und L. NATANSON (219) über die Zersetzung von N_2O_4 haben zwar gewisse Abweichungen von der Formel ergeben, doch sind diese ungefähr von derselben Ordnung wie bei den Gesetzen von BOYLE und GAY-LUSSAC, deren Gültigkeit bei der theoretischen Herleitung vorausgesetzt ist.

171. Der Einfluss des Druckes p auf die Dissociation ist viel einfacher als derder Temperatur T. Seine Grösse hängt nur von dem Exponenten $\nu + \nu_1 + \nu_2 + \ldots$ ab, der angiebt, in welchem Grade die Gesammtzahl der Moleküle, also auch das Volumen des Gemenges, durch die Dissociation vergrössert wird. Bleibt das Volumen ungeändert, wie bei der Zersetzung von Jodwasserstoff ($2HJ = H_2 + J_2$) so ist die Dissociation unabhängig vom Druck (220). Ebenso wie der Einfluss des Druckes mit der Volumenänderung, so steht der Einfluss der Temperatur mit der Wärmetönung, die durch die Dissociation hervorgerufen wird, im engen Zusammenhang, wie man auch direkt aus den allgemeinen Formeln (§ 157) erkennen kann; derselbe ist wesentlich bedingt durch den Werth der Constanten b in der Dissociationsformel. Mit ihrer Hilfe hat BOLTZMANN (221) die Dissociationswärme von 1 Grm. Stickstoffsuperoxyd zu 151·3 cal. be-

rechnet, in wesentlicher Uebereinstimmung mit den calorimetrischen Bestimmungen von BERTHELOT und OGIER, sowie die Dissociationswärme von 1 Grm. Joddampf (J_2) in einzelne Jodatome (2J) zu 112·5 cal. Die andere Constante *a* hängt mit den Entropieen der Gase zusammen und lässt sich nicht unabhängig von der Dissociationsformel berechnen.

172. Man sieht ferner aus der Dissociationsformel, dass bei endlicher Temperatur und endlichem Druck keine der Concentrationen *C* gleich Null sein kann, oder mit andern Worten, dass die Dissociation niemals eine vollständige ist, aber auch niemals ganz verschwinden kann; es finden sich stets in dem Gemenge Moleküle von allen möglichen Arten in endlicher, wenn auch vielleicht sehr geringer Anzahl vor. So muss z B. in Wasserdampf bei jeder Temperatur auch etwas Knallgas, wenn auch nur spurweise, vorhanden sein. Bei vielen Erscheinungen spielt natürlich dieser Umstand keine Rolle.

5. Capitel. Verdünnte Lösungen.

173. Als verdünnte Lösung wird gegenwärtig jeder homogene Körper von veränderlicher Zusammensetzung, ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand (222), bezeichnet, in welchem die Menge eines Bestandtheils gross ist gegen die Mengen aller übrigen Bestandtheile. Dieser ausgezeichnete Bestandtheil heisst das Lösungsmittel, die übrigen die gelösten Stoffe, während bei einer beliebigen Lösung jeder Bestandtheil derselben als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff aufgefasst werden kann. Da in einer verdünnten Lösung die Concentrationen der gelösten Stoffe klein sind, so lässt sich die Abhängigkeit des Volumens, der Energie und der Entropie einer verdünnten Lösung von diesen Concentrationen angeben: sie ist ähnlich der bei einem Gasgemenge (vergl. § 167, 168), während dagegen über die Abhängigkeit von Temperatur und Druck bis jetzt nicht mehr bekannt ist, als wie für

beliebige Lösungen (223). Doch gestattet schon der erstere Umstand, aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (§ 157) speciellere Schlüsse, wenn auch nicht so weitgehende wie bei Gasgemengen, zu ziehen.

174. Das im Gleichgewicht befindliche System bestehe aus beliebig vielen Phasen, unter denen auch eine gasförmige (§ 163) enthalten sein kann. Alle festen und flüssigen Phasen sollen verdünnte Lösungen beliebiger Lösungsmittel darstellen, wobei auch der Fall mit inbegriffen ist, dass eine Phase überhaupt nur eine einzige Art von Molekülen in messbarer Menge enthält (z. B. ein fester Niederschlag aus einer Lösung), denn auch eine solche Phase kann man als eine verdünnte Lösung betrachten, in welcher die Concentrationen der gelösten Stoffe ausserordentlich klein sind. Nur die gasförmige Phase soll beliebige Concentrationen enthalten, da für sie auch in diesem Falle nach dem vorigen Capitel die charakteristischen Grössen bekannt sind.

175. Eine der Phasen enthalte n Moleküle des Lösungsmittels (in der gasförmigen Phase ein beliebiges Gas), n_1, n_2, . . . Moleküle der gelösten Stoffe. Dann sind, wenn $n + n_1 + n_2 + \ldots = N$, die Verhältnisse

$$\frac{n}{N} = C, \quad \frac{n_1}{N} = C_1, \quad \frac{n_2}{N} = C_2, \ldots$$

die numerischen Concentrationen des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe.

Ist nun in dem System irgend eine physikalische oder chemische Umwandlung möglich, bei welcher die gleichzeitigen Aenderungen der Molekülzahlen $n, n_1, n_2 \ldots$ einer Phase sich verhalten wie die einfachen ganzen Zahlen ν, ν_1, ν_2, . . ., positiv oder negativ, je nachdem die Molekülzahlen n durch den Process vergrössert oder verkleinert werden, so findet nach der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$ (§ 157) (223) in Bezug auf diese Umwandlung reciprokes Gleichgewicht statt, wenn

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots = K,$$

wo das Produkt einfach über alle Phasen zu erstrecken ist, und K nicht von den Concentrationen abhängt. Diese Bedingung stellt soviel Gleichungen dar, als Arten von Umwandlungen möglich sind, wobei natürlich jedesmal K einen anderen Werth hat.

176. Die Abhängigkeit der Grösse K von Druck und Temperatur lässt sich hier nicht, wie oben für Gase (§ 169) direkt angeben, doch gelten immer folgende, aus § 157 abzuleitende Sätze:

$$\frac{\partial \log nat\, K}{\partial T} = -\frac{A}{R} \cdot \frac{Q}{T^2},$$

$$\frac{\partial \log nat\, K}{\partial p} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{V}{T}.$$

Hierbei bedeutet Q die Wärmeentwicklung (frei gewordene Wärme), V die Volumenvergrösserung des Systems bei der betrachteten Umwandlung, R das Volumen eines beliebigen Gasmoleküls bei der Temperatur 1 und dem Druck 1. Der Quotient $\frac{A}{R}$ hat, auf kleine Calorien bezogen, ungefähr den Werth $\frac{1}{2}$. Ist also die Umwandlung nicht von Wärmetönung bezw. von Volumenänderung begleitet, so ist das Gleichgewicht unabhängig von der Temperatur bezw. vom Druck. Die erste dieser Gleichungen ist zuerst von VAN'T HOFF (224) entwickelt worden.

177. Die aufgestellten Sätze enthalten auch die Folgerungen, welche aus der ARRHENIUS'schen elektrolytischen Dissociationstheorie für die Gleichgewichtszustände verdünnter Lösungen hervorgehen, wofern man nur jedes Ion, ganz abgesehen von seiner elektrischen Ladung, als selbständiges Molekül in Rechnung zieht. Eine Grenze erreicht ihre Gültigkeit erst dann, wenn die elektrischen Kräfte mit den thermodynamischen in Collision kommen, d. h. wenn die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung

eine Anordnung der Ionen verlangen würde, bei welcher vermöge ihrer unveränderlichen elektrischen Ladungen freie Elektricität im Innern einer Lösung auftreten müsste. Einem solchen Zustande widersetzen sich die elektrischen Kräfte mit grosser Stärke, und es tritt eine Abweichung von dem rein thermodynamischen Gleichgewicht ein, welche andererseits durch entstehende Potentialdifferenzen compensirt wird. Eine allgemeine Uebersicht über diese elektromolekularen Erscheinungen lässt sich gewinnen, wenn man die Werthe der Entropie und der Energie des Systems durch Hinzufügung elektrischer Glieder verallgemeinert; doch gehören diese Untersuchungen in das Gebiet der Elektrochemie (225).

178. Da in einer verdünnten Lösung die Concentration C (§ 175) des Lösungsmittels nahe gleich 1 ist, während die Concentrationen C_1, C_2, ... der gelösten Stoffe sehr klein sind, so kann man bei verdünnten Lösungen in dem Produkt der Concentrationen gewöhnlich den ersten Faktor C fortlassen, und erhält so die Gleichgewichtsbedingung:

$$C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} \ldots = K \qquad \text{(I)}$$

(das Produkt auszudehnen über alle Phasen), welche das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz der Massenwirkung in seiner allgemeinsten Form darstellt. — Nur in dem besonderen Falle, dass in allen Phasen $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = 0$, $\nu_3 = 0$, ..., d. h. dass die bei der betrachteten Umwandlung eintretenden Molekularänderungen sich ausschliesslich auf die Lösungsmittel in verdünnten Lösungen erstrecken (wie z. B. beim Verdampfen einer verdünnten Salzlösung), kann der Faktor C^{ν} nicht vernachlässigt werden; man erhält dann durch Logarithmiren mit Berücksichtigung des Werthes von C aus § 175 die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum \nu \cdot (C_1 + C_2 + C_3 + \ldots) = -\log nat\, K \qquad \text{(II)}$$

die Summe auszudehnen über alle Phasen.

Im Folgenden werden, soweit es der Raum gestattet,

die Hauptfälle des Gleichgewichts zusammengestellt. Die Anordnung ist in erster Linie nach der Zahl der unabhängigen Bestandtheile (§ 160) des Systems, in zweiter nach der Zahl der Phasen eingerichtet.

179. Ein unabhängiger Bestandtheil. Bei einer einzigen Phase ist Druck und Temperatur beliebig; es brauchen aber in der Phase nicht alle Moleküle gleichartig zu sein, im Gegentheil werden nach der Gleichung (I) ausser den normalen Molekülen im Allgemeinen immer auch Moleküle anderer Arten in endlicher, wenn auch vielleicht geringer Menge vorkommen, wie z. B. in einem Quantum reinen Wassers einzelne Moleküle H_2 und O_2 (226), sowie auch einzelne Ionen H, HO und O, oder auch zusammengesetztere Moleküle. Dass die Annahme neuer Molekülarten für die Gibbs'sche Phasenregel gleichgültig ist, wurde schon oben (§ 160) hervorgehoben. Die Concentration jeder einzelnen Molekülart hängt von je einer für den Bestandtheil (Wasser) charakteristischen, durch Druck und Temperatur bestimmten Grösse K ab. — Bei 2 Phasen ist der Druck durch die Temperatur mitbestimmt, und es gilt das bekannte Clausius'sche Gesetz für die latente Wärme (§ 162), das zuerst von Horstmann (s. ebenda) auf chemische Vorgänge ausgedehnt worden ist. Bei 3 Phasen sind Druck und Temperatur bestimmt, und es besteht ein dreifacher Punkt.

180. Zwei unabhängige Bestandtheile in einer Phase. (Lösung eines Stoffes in einem homogenen Lösungsmittel.) Ausser dem Druck und der Temperatur ist noch die Concentration einer Molekülart des gelösten Stoffes beliebig. Auch hier werden ausser den normalen Molekülen dieses Stoffes im Allgemeinen mehrere andere Molekülarten in der Lösung vorhanden sein, wie Hydrate, verschiedenartig dissociirte Moleküle (z. B. bei H_2SO_4 H, HSO_4 und SO_4) (227). Dieser Fall gewährt besonderes Interesse für die wässrige Lösung eines Elektrolyten, in welcher der Dissociationsgrad durch die

Gleichung (I) bestimmt wird. Dieselbe ergiebt die Abhängigkeit der Dissociation von der Verdünnung, welche auf verschiedene Weise experimentell geprüft werden kann. Bestimmt man nach ARRHENIUS (228) den Dissociationsgrad durch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, so tolgt daraus das Gesetz für die Zunahme des molekularen Leitvermögens mit steigender Verdünnung, welches zuerst von OSTWALD (229) aufgestellt und an zahlreichen Messungen der Leitfähigkeit von Lösungen organischer Säuren bestätigt worden ist (230). Dass die meisten Lösungen von anorganischen Säuren und Salzen sich diesem Verdünnungsgesetz nicht fügen, hat wohl seinen Hauptgrund darin, dass die elektrische Leitfähigkeit nur dann einen eindeutigen Schluss auf den Dissociationsgrad zulässt, wenn in der Lösung neben den Molekülen des Lösungsmittels keine andern Molekülarten vorkommen als die normalen nichtleitenden und die in einer einzigen bestimmten Weise dissociirten leitenden Moleküle (Ionen) des gelösten Stoffes. Sobald diese Bedingung nicht erfüllt ist, giebt die Leitfähigkeit allein keinen Aufschluss über die Concentration der einzelnen Molekülarten. Aber in manchen Fällen lässt sich, wie NERNST gezeigt hat, letztere direkt auf thermodynamischem Wege, durch Löslichkeitsversuche (§ 183) bestimmen, und in der That hat A. NOYES (231) nachgewiesen, dass dann das Dissociationsgesetz in befriedigender Weise Gültigkeit besitzt. So ergaben sich für gelösten Chlorwasserstoff bei abnehmender Verdünnung aus den Löslichkeitsversuchen bedeutend kleinerer Werthe des Dissociationsgrades, als aus der Leitfähigkeit unter der Voraussetzung folgen würde, dass nur die Moleküle HCl, H, Cl in der Lösung vorhanden sind.

Der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad ist von ARRHENIUS (232) durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten an solchen Elektrolyten, die dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz folgen, festgestellt und

mit der van't Hoff'schen Gleichung § 176 verglichen worden, welche aus der Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Temperatur die Wärmetönung bei der elektrolytischen Dissociation zu berechnen gestattet. (Vergl. unten § 182).

181. **Zwei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen.** Hier sind durch 2 Variable, z. B. durch Temperatur und Druck, oder durch eine Concentration und Temperatur oder Druck, beide Phasen bestimmt. Dieser vielfach untersuchte Fall lässt sich noch in 2 Abtheilungen scheiden, je nachdem nur eine der beiden Phasen beide Bestandtheile in merklichen Mengen enthält, oder beide Phasen dieselben enthalten.

1. Die erste Abtheilung umfasst zunächst das Gleichgewicht einer verdünnten Lösung neben dem dampfförmigen oder festen reinen Lösungsmittel; hier liefert die Gleichung (II) in Verbindung mit den Gleichungen § 176 die Raoult-van't Hoff'schen (233) Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung, Dampfspannungsverminderung und Siedepunktserhöhung verdünnter Salzlösungen, welche die Gesammtzahl der gelösten Moleküle unmittelbar zu berechnen gestatten, falls die Schmelzwärme, der Dampfdruck bezw. die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels bekannt ist. Bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation behalten diese Gesetze ihre Bedeutung auch für Elektrolyte und haben dadurch Arrhenius (234) zur Bestimmung des Dissociationsgrades gedient. Ferner gehört hierher das Gleichgewicht einer Flüssigkeit, welche, selber nicht flüchtig, ein berührendes Gas in geringem Betrage absorbirt enthält, sowie das einer schwer löslichen festen Substanz neben gesättigter Lösung. Was diese Fälle von den vorigen unterscheidet, ist, dass derjenige Bestandtheil, welcher in einer Phase allein vorkommt, in der andern nicht als Lösungsmittel, sondern als gelöster Stoff auftritt. Daher gilt hier statt der Gleichung (II) die Gleichung (I), welche in Ver-

bindung mit den Sätzen § 176 die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck durch die Volumenänderung (Absorptionsgesetz der Gase von HENRY und BUNSEN) und von der Temperatur durch die Wärmetönung (Gesetz der Lösungswärme von VAN'T HOFF) berechnen lässt.

2. Die zweite Abtheilung enthält besonders den Fall der Verdampfung einer verdünnten Lösung, wenn sowohl das Lösungsmittel als auch der gelöste Stoff flüchtig ist. Entsprechend der variablen Zusammensetzung der beiden Phasen bestehen hier für das Gleichgewicht 2 Bedingungen, eine für die Verdampfung des gelösten Stoffes, eine für die des Lösungsmittels, die aus den Gleichungen (I) bezw. (II) abzuleiten sind. Auch hier ergiebt sich ein Unterschied, je nachdem der in der Flüssigkeit als gelöster Stoff enthaltene Bestandtheil im Dampfe mit kleiner (235) oder mit endlicher Concentration auftritt. Der letztere Fall ist besonders ausführlich von NERNST (236) behandelt worden.

182. Drei unabhängige Bestandtheile in einer Phase. Dieser Fall wird u. A. verwirklicht bei der gegenseitigen Einwirkung zweier in wässriger Lösung befindlicher Elektrolyte. Das Gleichgewicht ist bedingt durch die Gültigkeit der Gleichung (I) für alle möglichen Reactionen der verschiedenen Molekülarten, einschliesslich der Ionen; auf sie hat ARRHENIUS (237) seine »Theorie isohydrischer Lösungen« gegründet. Daraus ergiebt sich, dass zwei in verdünnten Lösungen befindliche ein gemeinsames Ion enthaltende Säuren oder Basen bei der Vermischung der Lösungen ihren Dissociationszustand nicht ändern (isohydrisch sind), wenn die Concentration des gemeinsamen Ions in beiden Lösungen die nämliche ist. Andernfalls erleidet derjenige Stoff, in welchem die Concentration jenes Ions geringer ist, durch die Vermischung einen Rückgang, der andere eine Vermehrung der Dissociation. — Bei der Vermischung einer sauren mit einer basischen Lösung tritt dagegen durch die Ver-

einigung der H-Ionen mit den HO-Ionen zu H_2O-Molekülen eine beträchtliche Veränderung des Zustandes, verbunden mit Wärmeentwicklung auf, die für die Bildung jedes H_2O-Moleküls 137 K beträgt (§ 108) (238). Auch in diesem Fall regelt sich das eintretende Gleichgewicht nach der Gleichung (I). Da die Wärmetönung bei der elektrolytischen Dissociation anderer Moleküle in wässriger Lösung häufig gegen die der H_2O-Moleküle gering ist, so erklärt sich die übereinstimmende Wärmeentwicklung 137 K. bei der Neutralisation einbasischer Säuren. Jede Abweichung der beobachteten Neutralisationswärme von dieser Zahl lässt auf andere mit Wärmetönung verbundene chemische Umwandlungen schliessen; doch ist dieser Schluss, ebenso wie der von der elektrischen Leitfähigkeit auf den Dissociationsgrad (§ 180) im Allgemeinen nicht eindeutig. Den Einfluss der Dissociationswärmen der gelösten Moleküle auf die Wärmetönung bei der Neutralisation und ihren Zusammenhang mit der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur hat ARRHENIUS a. a. O. (§ 180) untersucht.

183. **Drei unabhängige Bestandtheile in zwei Phasen.** Der specielle Fall, dass nur die eine Phase alle 3 Bestandtheile, die andere dagegen nur einen einzigen Bestandtheil enthält, findet sich verwirklicht bei der hauptsächlich von NERNST (239) untersuchten Frage nach der Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes in einem Lösungsmittel, das einen dritten Stoff in geringer Menge beigemischt enthält. Hier gilt die Gleichung (I), welche besagt, dass die Concentration der normalen Moleküle, welche das Salz in der gesättigten Lösung (z. B. Silberacetat in Wasser) bildet, durch Temperatur und Druck vollkommen bestimmt und insbesondere unabhängig ist von dem Vorhandensein eines dritten Stoffes in der Lösung. Sobald also durch Beimischung eines dritten Stoffes (z. B. Natriumacetat) die Zahl der normalen Salzmoleküle in der Lösung geändert wird (nach § 182),

muss sich eine entsprechende Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ergeben. Diese Schlüsse sind von A. Noyes (§ 180) noch weiter verfolgt und durchgehend bestätigt worden.

Der allgemeinere Fall, dass die eine Phase nur zwei, die andere alle drei Bestandtheile enthält, sowie der allgemeinste Fall, dass beide Phasen alle drei Bestandtheile enthalten, ist ausführlich von Nernst (240) behandelt worden, sowohl für zwei flüssige als auch für eine flüssige und eine feste Phase (Mischkrystalle isomorpher Körper.) Immer kann man die Gleichgewichtsbedingungen dadurch erhalten, dass man für jede einzelne Reaction, welche zwischen den verschiedenen (nichtdissociirten und dissociirten) Molekülarten möglich ist, die entsprechenden Umwandlungszahlen ν in die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (§ 175) einführt. Tritt noch eine dritte Phase hinzu, so sind nach der Gibbs'schen Regel alle Phasen allein durch Temperatur und Druck bestimmt, unabhängig von den angewandten Mengen der Bestandtheile.

184. **Vier und mehr unabhängige Bestandtheile.** Der allgemeine Fall des chemischen Gleichgewichts beliebiger Stoffe in einer verdünnten Lösung ist von Arrhenius (241) wesentlich nach der Gleichung (I) behandelt und nach vielen einzelnen Richtungen verificirt worden. Es ergiebt sich daraus u. A., dass in der Lösung jede überhaupt mögliche Molekülgattung immer auch in endlicher Menge vorhanden ist. Beim Hinzutritt anderer Phasen gilt dasselbe, so dass streng genommen in jedem System beliebiger Bestandtheile jede Phase als aus sämmtlichen Bestandtheilen zusammengesetzt anzusehen ist. So z. B. enthält ein fester aus einer Lösung ausgefallener Stoff (Salz) auch einige Moleküle des Lösungsmittels beigemischt u. s. w. Für manche theoretische Betrachtung ist diese Auffassung von Nutzen.

Anhang.

Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

Als das Princip der Erhaltung der Energie in die Wärmelehre eingeführt wurde, wo es die Stelle des ersten Hauptsatzes erhielt, zeigte sich sogleich, dass dies Princip die den natürlichen Vorgängen zu Grunde liegenden Gesetze nicht erschöpfend darstellt, dass nämlich die Verwandlung der verschiedenen Energieformen ineinander, sowie sie gemäss dem Energieprincip nach bestimmten constanten Zahlenverhältnissen in ganz beliebiger Art und Richtung stattfinden kann, in der Natur nur unter gewissen Beschränkungen verwirklicht wird. Insbesondere fand man, dass die Verwandlung von thermischer Energie in mechanische Energie, oder kürzer: von Wärme in Arbeit — die wichtigste aller thermotechnischen Aufgaben — an andere Bedingungen geknüpft ist als die umgekehrte von Arbeit in Wärme.

Mechanische Energie lässt sich, wenn man von Einflüssen der Reibung und ähnlicher Vorgänge absieht, die durch geeignete Vorsichtsmaassregeln unter jeden beliebigen Werth herabgedrückt werden können, ohne weiteres in jede andere Form von Energie verwandeln: so kann man das Herabsinken eines Gewichtes, oder einer Wassermasse, dazu benutzen, um beliebige andere Gewichte gerade auf diejenige Höhe zu heben, oder um beliebigen Massen gerade diejenige Geschwindigkeit zu ertheilen, welche nach dem Energieprincip dem gemachten Arbeitsaufwand entspricht. Auch kann man dieselbe mechanische Energie direkt in Wärme verwandeln, etwa dadurch, dass man die beim Herabsinken entstehende lebendige Kraft durch Reibungshindernisse verschwindend klein macht. Aber die umgekehrte Aufgabe, durch Aufwand von Wärme mechanische Arbeit zu erzeugen, lässt

sich nicht so direkt lösen. Wäre dies der Fall, so könnte man z. B. eine Maschine construiren, die etwa ein Schiff lediglich auf Kosten der in dem Fahrwasser enthaltenen thermischen Energie vorwärts triebe. Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre stände dem Funktioniren eines solchen Apparates garnichts im Wege: derselbe verlangt nur, dass das Wasser sich, entsprechend der erzeugten mechanischen Energie, etwas abkühlt. Aehnlichen Beschränkungen unterliegen andere, später näher zu erörternde Vorgänge. Es kommt nun darauf an zu untersuchen, ob den Bedingungen, welche an einen solchen Vorgang, wie den der Verwandlung thermischer Energie in mechanische, geknüpft sind, etwas Charakteristisches zu Grunde liegt, und dieses herauszugreifen. Die zahlenmässig verwerthbare Formulirung dieser Bedingungen bildet den Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

Man findet manchmal den zweiten Hauptsatz dahin charakterisirt, dass die Verwandlung von Arbeit in Wärme vollständig, die von Wärme in Arbeit dagegen nur unvollständig stattfinden könne, in der Weise, dass jedes Mal, wenn ein Quantum Wärme in Arbeit verwandelt wird, zugleich nothwendigerweise auch ein anderes Quantum Wärme eine entsprechende, als Compensation dienende Verwandlung, z. B. Uebergang von höherer in tiefere Temperatur, durchmachen müsse. Dieser Ausspruch ist in gewissen ganz speciellen Fällen richtig; in seiner Allgemeinheit genommen trifft er aber durchaus nicht das Wesen der Sache, wie der Deutlichkeit halber an einem einfachen Beispiel gezeigt werden soll. Eine der allerwichtigsten mit der Entdeckung des Princips der Erhaltung der Energie verknüpften Errungenschaften für die Wärmetheorie ist der Satz, dass die gesammte innere Energie eines sogenannten vollkommenen Gases lediglich von der Temperatur abhängt, und nicht vom Volumen, so dass z. B. der Unterschied der Wärmecapacitäten eines

solchen Gases bei constantem Druck und bei constantem Volumen lediglich der bei der Ausdehnung unter constantem Druck zu leistenden äusseren Arbeit zuzuschreiben ist. Die Energie des Gases besteht also ausschliesslich in seiner Wärme. Lässt man nun das Gas sich unter Arbeitsleistung ausdehnen, und verhindert man die Abkühlung des Gases durch gleichzeitige Wärmezufuhr aus einem Wärmereservoir von grosser Capacität und von der nämlichen Temperatur, so behält das Gas mit seiner Temperatur zugleich auch seine Energie unverändert bei, und nur das Reservoir giebt einen Theil seiner Wärme her, der somit vollständig in Arbeit verwandelt wird. Gegen diesen Ausspruch lässt sich nicht das mindeste Thatsächliche einwenden.

Nur durch eine veränderte Betrachtungsweise, die aber nicht den physikalischen Thatbestand, sondern nur die Auffassung desselben modificirt, also auch durch Thatsachen weder gestützt noch widerlegt werden kann, lässt sich der Satz von der »unvollständigen Verwandelbarkeit der Wärme in Arbeit« aufrecht erhalten, nämlich mit Hilfe der Einführung neuer, ad hoc ersonnener Energiearten, indem man die Energie des Gases in mehrere Theile zerlegt, die dann einzeln auch vom Volumen abhängen. Diese Zerlegung muss aber für verschiedene Fälle in verschiedener Weise vorgenommen werden, z. B. für isothermische Processe anders als für adiabatische, und erfordert auch für physikalisch einfache Fälle ziemlich verwickelte Betrachtungen. Daraus folgt, dass man auf Grund der Umwandlung einzelner Energiearten den zweiten Hauptsatz nicht erschöpfend behandeln kann; so lange die Versuche, dies dennoch zu thun, nicht aufgegeben sind, wird dieser Satz immer unklar bleiben. Um seinen Kern aufzudecken, muss man vielmehr, ohne von vornherein irgend ein Postulat aufzustellen, direkt auf die Thatsachen zurückgehen.

Die hier in Betracht kommenden Thatsachen nun

lassen sich dahin zusammenfassen, dass es in der Natur gewisse Processe giebt, die durch keinen in der Natur möglichen Vorgang vollständig rückgängig gemacht werden können. Wenn z. B. ein herabfallendes Gewicht durch Drehung von Schaufelrädern in einer reibenden Flüssigkeit Wärme erzeugt hat, wie in den berühmten JOULE'schen Versuchen, so lässt sich kein Eingriff ersinnen, der den Anfangszustand jenes Processes vollständig wiederherstellt, d. h. das Gewicht wieder auf die ursprüngliche Höhe schafft, die Flüssigkeit entsprechend abkühlt, und sonst keine bleibenden Veränderungen zurücklässt. Offenbar hängt die Unmöglichkeit dieser Aufgabe mit dem oben berührten Schiffsmotor-Problem enge zusammen; denn wäre sie gelöst, so hätte man damit sogleich auch den Weg zur Construction einer solchen Maschine gefunden.

Ein anderer Process, der sich nicht vollständig rückgängig machen lässt, ist die Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeitsleistung. Lässt man ein vollkommenes Gas ohne äussere Arbeitsleistung und ohne äussere Wärmezufuhr sich ausdehnen, so bleibt seine Energie ungeändert, und es besitzt also, wenn wieder Gleichgewicht eingetreten ist, dieselbe Temperatur wie im Anfang. In der Absicht, diesen Process wieder vollständig rückgängig zu machen, könnte man das Gas auf sein früheres Volumen comprimiren, etwa durch Herabsinkenlassen eines Gewichts. Dabei wird aber äussere Arbeit aufgewendet und zugleich das Gas entsprechend erwärmt. Leitet man nun, um das Gas auf seine alte Temperatur zurückzubringen, die Wärme ab, etwa in ein kühleres Wärmereservoir, so müsste, damit der Process vollständig rückgängig wird, dem Reservoir die empfangene Wärme wieder entzogen und ferner das Gewicht auf seine ursprüngliche Höhe gebracht werden. Dies ist aber dieselbe Aufgabe, deren Unausführbarkeit eben vorher besprochen wurde.

Ferner gehört hierher der Process der Wärmeleitung.

Man vergleicht häufig, und mit Recht, die lebendigen Kräfte zweier mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegter Massen, oder auch die potentiellen Energieen zweier auf verschiedenen Niveaus befindlicher schwerer Flüssigkeiten mit den Wärmemengen, welche in zwei Körpern von verschiedenen Temperaturen enthalten sind; denn in jedem Falle entscheidet die Differenz der Geschwindigkeiten, der Niveauhöhen, der Temperaturen durch ihr Vorzeichen darüber, in welchem Sinne bei passender Kommunikation der beiden Körper eine Veränderung der Energieen in der Natur eintritt. Doch kommt es gerade hier auf einen wesentlichen Unterschied der ersten beiden Fälle von dem dritten an. Dieser Unterschied besteht darin, dass, sobald eine derartige Veränderung eingetreten ist, in den ersten beiden Fällen die transformirte Energie durch geeignete Vorrichtungen immer wieder zurückverwandelt werden kann, ohne dass hierbei anderweitige Veränderungen in der Natur zurückbleiben; d. h. in den ersten beiden Fällen lässt sich der Process vollständig rückgängig machen. Im dritten Fall ist dies aber nicht möglich. Wenn einmal eine Wärmemenge durch Leitung von einem Körper zu einem andern übergegangen ist, so kann man den anfänglichen Zustand nicht vollständig wieder herstellen, wozu nothwendig auch gehören würde, dass die dazu benutzten Vorrichtungen (etwa ein Apparat, der den kühleren Körper durch Compression über die Temperatur des anderen Körpers erhitzt) nach Beendigung des ganzen Processes sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustand befinden. Das Charakteristische der Erscheinung liegt also nicht etwa darin, dass die Wärme nicht direkt von tieferer zu höherer Temperatur übergeht, sondern darin, dass sie überhaupt auf keinerlei Weise (auch nicht mittelst Aufwand von mechanischer Arbeit) zurückgeschafft werden kann, ohne dass anderweitige Aenderungen in der Umgebung zurückbleiben. In dieser

Voraussetzung liegt aber gerade der Kern des zweiten Hauptsatzes, sie bildet das unentbehrliche Bindeglied in der Kette aller aus ihm hergeleiteter Schlüsse. Jeder sogenannte Beweis eines dieser Sätze (so z. B. der bekannten Formel für die Verdampfungswärme), der ihrer nicht bedarf, ist trügerisch und gänzlich werthlos. Um dies einzusehen, braucht man nur einen derartigen Satz nach seinem thatsächlichen Inhalt genau zu analysiren.

Weitere Beispiele von Processen, die nicht vollständig rückgängig zu machen sind, liefert das Gefrieren unterkühlten Wassers, die Condensation übersättigten Dampfes, jeder explosive Vorgang, überhaupt jeder Uebergang eines Systems in einen stabileren Gleichgewichtszustand. Kein chemischer Process, der sich in endlicher Zeit abspielt, lässt sich vollständig rückgängig machen; man kann allerdings die Substanzen, die sich chemisch vereinigt haben, oft wieder trennen und in den alten Anfangszustand zurückbringen, aber das geschieht immer nur durch anderweitige bleibende Veränderungen, z. B. solche der angewandten Reagenzmittel.

Ein solcher Process, der nicht vollständig rückgängig gemacht werden kann, heisst »irreversibel«, alle übrigen Processe, zu denen offenbar auch die direkt umkehrbaren, sowie alle rein mechanischen Processe gehören, »reversibel«, und der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie beruht darauf, dass es irreversible Processe giebt.

Der Beweis hierfür lässt sich nicht a priori führen, wohl aber lässt sich nachweisen, dass, wenn ein einziger der oben beispielsweise genannten Processe reversibel wäre — womit nicht gesagt ist, dass er desshalb direkt umkehrbar sein müsste — es nothwendig auch alle übrigen sein würden. Denn sobald es z. B. gelingt, die Ausdehnung ohne äussere Arbeitsleistung oder die Wärmeleitung, in einem einzigen Falle, durch irgend ein physikalisches oder chemisches Mittel, vollständig rückgängig zu machen, ist nicht nur das wiederholt berührte Problem

des Schiffsmotors gelöst, sondern es lassen sich unmittelbar auch Processe angeben, durch die mit Hilfe des aufgefundenen Mittels alle übrigen genannten Vorgänge vollständig rückgängig gemacht werden; doch kann an dieser Stelle hierauf nicht näher eingegangen werden. Folglich sind entweder sämmtliche oben angeführte Processe wirklich irreversibel, oder es ist kein einziger von ihnen. Ein Drittes ist sicher ausgeschlossen. Im letzteren Falle stürzt der ganze Bau des zweiten Hauptsatzes zusammen, keine der zahlreichen aus ihm hergeleiteten Beziehungen, so viele einzelne auch durch die Erfahrung bestätigt sind, kann mehr als allgemein bewiesen gelten. Aber gerade hierin liegt auch die ihm innewohnende Kraft. Denn ebenso wie jede einzelne Lücke ihn völlig unhaltbar macht, so kommt auch jede einzelne Bestätigung dem Ganzen zu Gute und verleiht den Schlüssen auch auf scheinbar entfernten Gebieten die volle Bedeutung, die der Satz selber besitzt.

Zahlenmässig verwerthbar wird aber der zweite Hauptsatz erst durch ein numerisches Maass für die Irreversibilität eines Processes. Um ein solches zu finden, giebt es nur einen einzigen Weg: man untersucht zunächst die einfachsten, physikalisch leicht zu übersehenden, reversibeln und irreversibeln Processe und stellt ihre gemeinsamen Eigenschaften und Merkmale auf. Dabei kann man sich, ohne dass die Allgemeinheit der Untersuchung eine Einbusse erleidet, auf solche Processe beschränken, bei denen das betrachtete System von aussen her gar keine Einwirkungen erleidet, da man bei jedem beliebigen Process stets alle Körper, welche an ihm irgendwie betheiligt sind, mit in das betrachtete System hineinbeziehen kann. Hier sollen nur noch einige allgemeine Resultate, zu denen man auf diesem Wege gelangt, zusammengefasst werden.

Offenbar hängt die Entscheidung der Frage, ob ein bestimmter Process irreversibel ist oder nicht, lediglich



ab von der Beschaffenheit des Anfangszustandes und des Endzustandes, nicht aber von seinem sonstigen Verlauf. Denn es kommt hierbei nur darauf an, ob man, ausgehend vom Endzustand, auf irgend eine Weise den Anfangszustand vollständig wieder erreichen kann, oder nicht. Daher liefert der zweite Hauptsatz für jeden beliebigen, in der Natur stattfindenden Process eine gewisse Beziehung zwischen denjenigen Grössen, welche sich auf den Anfangszustand beziehen, und denjenigen, die sich auf den Endzustand beziehen. Diese Beziehung ist für irreversible Processe eine Ungleichung, für reversible Processe eine Gleichung, sie lautet: Die Entropie des Systems ist im Endzustand grösser bezw. ebenso gross wie im Anfangszustand. Hierbei ist unter »Entropie« eine gewisse Function verstanden, die für jeden Zustand des Systems einen bestimmten Werth hat (bis auf eine additive Constante), der insbesondere unabhängig ist von der Art, wie das System in diesen Zustand gelangte. Der Ausdruck der Entropie lässt sich aber bis jetzt nur für vollkommene Gase, Gasgemenge und verdünnte Lösungen in endlichen Grössen angeben.

Da die aus dem zweiten Hauptsatz für irgend einen Process entspringende Beziehung nur den Anfangszustand und den Endzustand des Processes betrifft, so wird sie offenbar um so einfacher lauten, je weniger der Endzustand sich vom Anfangszustand unterscheidet. Daher rührt die grosse Fruchtbarkeit des zweiten Hauptsatzes für Kreisprocesse, die, so verwickelt sie in ihrem Verlauf sonst sein mögen, doch einen von dem Anfangszustand nur wenig verschiedenen Endzustand liefern. Oft bezieht sich der ganze Unterschied nur darauf, dass im Endzustand gewisse im Laufe des Processes benutzte Wärmereservoire einen anderen Wärmeinhalt haben, und dass gewisse benutzte Gewichte sich auf anderen Höhen befinden als im Anfangszustand. In diesem einfachen Falle erhält man die bekannte CLAUSIUS'sche Ungleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0,$$

in welcher das Integral die Differenz der Entropieen der Reservoire im Endzustand und im Anfangszustand ist, wenn dQ die von einem Reservoir mit der absoluten Temperatur T abgegebene Wärmemenge bedeutet. Specieller folgt daraus für einen isothermen Kreisprocess:

$$\int dQ \leqq 0.$$

Ist dieser Process irreversibel, so gilt das Ungleichheitszeichen, d. h. es ist im Ganzen Wärme producirt (also Arbeit verbraucht) worden. Ist aber der Process reversibel, so gilt das Gleichheitszeichen, d. h. die producirte Wärme (und ebenso die verbrauchte Arbeit) ist gleich Null.



Litteratur.

Lehrbücher der Thermochemie. Berthelot, Mécanique chimique, 2 Bde., Paris 1879. — J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, 4 Bde., Leipzig 1882—86. — A. Naumann, Lehr- und Handbuch der Thermochemie, Braunschweig 1882. — A. Horstmann, Theoretische Chemie, Braunschweig 1885. — Ditte, Anorganische Chemie, gegründet auf die Thermochemie (deutsch von Böttger). Berlin 1886. — W. Ostwald, Allgemeine Chemie, 2 Bde., Leipzig 1885 u. 1887. 2. Aufl., 1. Bd., Leipzig 1891. — H. Jahn, Die Grundsätze der Thermochemie, Wien 1892. — Seit der Vollendung dieses Artikels erschien: W. Ostwald, Allgemeine Chemie, 2. Aufl., 2. Bd., 1. Thl. Leipz. 1893. — W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttg. 1893. — J. J. van Laar, die Thermodynamik in der Chemie, Leipz. 1893.

1) Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Braunschweig 1887. 2) Oeuvres, Bd. II, pag. 318, pag. 724. 3) Oeuvres, Bd. II, pag. 331. 4) Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 440. 1841; Compt. rend. 7, pag. 871. 1838. 5) Ann. chim. phys. 26, pag. 337. 1824; ibid. 37, pag. 180. 1828. 6) Thermochemische Untersuchungen, in Ostwald's Klassikern. Leipzig 1890. 7) Pogg. Ann. 50, pag. 385. 1840. 8) Pogg. Ann. 50, pag. 392. 1840; 57, pag. 572. 1842. 9) Pogg. Ann. 52, pag. 117. 1841. 10) Wiss. Abhdl. 1, pag. 3. 1882. 11) Pogg. Ann. 52, pag. 107. 1841. 12) Pogg. Ann. 54, pag. 208. 1841; 59, pag. 428. 1843; 66, pag. 31. 1845; 75, pag. 27. 1848; 81, pag. 73. 1850. 13) Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 151. 1843; 13, pag. 188. 1845. 14) Ann. chim phys. (3) 12, pag. 167. 1844. 15) Phil. Mag. (4) 2, pag. 268. 1851; 3, pag. 43, 299. 1852; 4, pag. 370. 1852. 16) Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 357. 1852. 17) Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 5, 1852. 18) Ibid. 37, pag. 406. 1853. 19) Pogg. Ann. 88, pag. 349. 1853. 20) Ibid. 90, pag. 261. 1853. 21) Compt. rend. 24, pag. 1081. 1847. 22) Pogg. Ann. 91, pag. 83. 1854. 23) Op. phys. et chem. 3, Upsala 1783. 24) Essai de statique chimique, Paris 1803. 25) Pogg. Ann. 92, pag. 34. 1854. 26) Ann. chim. phys. (4) 6, pag. 290. 1865. 27) Pogg.

Ann. 103, pag. 203. 1858. 28) Ann. chim. phys. (4) 18, pag. 5. 1869. 29) Ibid. (5) 4, pag. 5. 1875. 30) Ibid. (3) 65, pag. 385. 1862; 66, pag. 5. 1862; 68, pag. 225. 1863. 31) Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermochimie, Paris 1879. 32) Vergl. ausserdem namentlich B. RATHKE, WIED. Beibl. 5, pag. 183. 1881. 33) POGG. Ann. 138, pag. 65, 201, 497. 1869. 34) Etudes sur les affinités chimiques, Christiania 1867. 35) POGG. Ann. 138, pag. 201. 1869. 36) l. c., pag. 497. 37) LIEB. Ann. 170, pag. 192. 1873. 38) Berl. Chem. Ber. 10, pag. 669. 1877. 39) Uebers. v. ROTH, Leipzig 1881, pag. 80. 40) WIED. Ann. 9, pag. 348. 1880. 41) BILTZ, Ztschr. phys. Chem. 2, pag. 941. 1888. 42) OSTWALD, Allgem. Chemie I., pag. 1104. 1891. 43) POGG. Ann. 116, pag. 98. 1862. 44) OSTWALD, Allgem. Chemie I., pag. 982. 1891. Ausführlicher siehe bei KOPP, LIEB. Ann. Suppl. 3, pag. 1, 289. 1864. 45) Ann. chim. phys. 10, pag. 395. 1819. 46) H. F. WEBER, POGG. Ann. 154, pag. 367. 1875. 47) POGG. Ann. 23, pag. 1. 1831. 48) Phil. Mag. (3) 25, pag. 334. 1844. 49) Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 295. 1848. 50) LIEB. Ann. Suppl. 3, pag. 1, 289. 1864. 51) WIED. Ann. 13, pag. 447. 1881. 52) Bull. Acad. Belg. (3) 15, pag. 168. 1888. 53) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 376. 1887. 54) WIED. Ann. 2, pag. 215. 1877. 55) OSTWALD, Allgem. Chem. I., pag. 577. 1891. 56) POGG. Ann. 79, pag. 241. 1850. 57) Ibid. 141, pag. 537. 1870. 58) Compt. rend. 70, pag. 592. 1870. 59) Ibid. 70, pag. 661. 1870. 60) WIED. Ann. 10, pag. 284. 1880. 61) Ibid. 8, pag. 83. 1880. 62) WIED. Beibl. 4, pag. 713. 1880. 63) WIED. Ann. 21, pag. 31. 1884. 64) Ibid. 33, pag. 441. 1888. 65) WIED. Beibl. 15, pag. 761. 1891. 66) WIED. Ann. 2, pag. 195. 1877. 67) Ibid. 36, pag. 897. 1889. 68) POGG. Ergzbd. 5, pag. 116, 192. 1871. 69) Ibid. 142, pag. 337. 1871. 70) Ann. chim. phys. (5) 8, pag. 410. 1876. 71) Compt. rend. 107, pag. 524. 1888; Journ. de phys. 8, pag. 204. 1889. 72) POGG. Ann. 59, pag. 446, 566. 1843. 73) Ibid. 73, pag. 479. 1848. 74) WIED. Ann. 33, pag. 433. 1888. 75) OSTWALD, Allgem. Chemie II., pag. 26. 1887. 76) Ibid., pag. 28. 77) J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, herausgeg. v. OSTWALD, pag. 110. 1892. 78) REICHER u. DEVENTER, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 559. 1890. 79) Vergl. JAHN, Grundsätze der Thermochemie, pag. 46. 1892. 80) Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, pag. 8, 11, 55. 81) Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 467. 1875. 82) Wien. Akad. Ber. (2) 71, pag. 155. 1875. 83) Vergl. A. NAUMANN, Thermo-

chemie, pag. 312. 1882. 84) Vergl. WINKELMANN, POGG. Ann. 149, pag. 1. 1873. SCHOLZ, WIED. Ann. 45, pag. 193. 1892; PICKERING, Journ. Chem. Soc. No. 293, pag. 290. 1887. 85) Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 323. 1877; 17, pag. 165. 1878; 18, pag. 1. 1878. 86) OSTWALD, Allgem. Chemie II., pag. 182. 1887. 87) pag. 311. 1882. 88) Thermochem. Untersuchungen III., pag. 84. 89) Ibid. 3, pag. 82. 90) Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 513. 1875. 91) Zeitschr. phys. Chem. 6, pag. 334. 1890. 92) POGG. Ann. 148, pag. 368. 1873; Thermochem. Untersuchungen II., pag. 44. 93) WIED. Ann. 2, pag. 359. 1877. 94) Ibid. 13, pag. 84. 1881. 95) Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 177. 1881. 96) Compt. rend. 93, pag. 1014. 1881. 97) Ann. chim. phys. (6) 4, pag. 17. 1885. 98) POGG. Ann. 151, pag. 194. 1874. 99) Ibid. 148, pag. 177. 1873; Thermochem. Unters. II., pag. 8. 100) Thermochem. Unters. II., pag. 125. 101) Ann. chim. phys. (5) 13, pag. 15. 1878. 102) POGG. Ann. 148, pag. 192. 1873. 103) Thermochem. Unters. II., pag. 155. 104) Ibid. II., pag. 60. 105) Ibid. IV., pag. 188. 106) Ibid. II., pag. 245. 107) Ann. chim. phys. (5) 22, pag. 422. 1881. 108) Thermochem. Unters. II., pag. 251. 109) Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 442. 1873. 110) Compt. rend. 108, pag. 773. 1889. 111) Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 469. 1880. 112) Thermochem. Unters. II., pag. 192. 113) Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 247. 1879. 114) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 465. 1880. 115) Thermochem. Unters. II., pag. 138. 116) Ibid. II., pag. 187. 117) Journ. de pharm. (3) 24, pag. 316. 1853. 118) Thermochem. Unters. II., pag. 213. 119) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 166, 1875. 120) Thermochem. Unters. II., pag. 321. 121) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 174. 1875. 122) Thermochem. Unters. II., pag. 230. 123) Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 403. 1852. 124) Compt. rend. 108, pag. 1144. 1889. 125) Thermochem. Unters. II., pag. 284. 126) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 347. 1882. 127) Ibid. (5) 23, pag. 160. 1881; ferner Compt. rend. 99, pag. 1097. 1884; 104, pag. 875. 1887; siehe auch STOHMANN, KLEBER u. LANGBEIN, Journ. pr. Chem. (2) 39, pag. 503. 1889. 128) Thermochem. Unters. IV. 1886. 129) Phil. Mag. (4) 32, pag. 812. 1866. 130) Journ. pr. Chem. (2) 19, pag. 115. 1879. 131) THOMSEN, Thermochem. Unters. IV., Zeitschr. phys. Chem. 7, pag. 55. 1890; STOHMANN, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 30. 1888; 6, pag. 334. 1890. 132) Thermochem. Unters. II., pag. 94; IV., pag. 49. 133) Ibid. II., pag. 359. 134) Ibid. II.,

pag. 375. 135) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 233. 1875. 136) Ibid., pag. 238. 137) POGG. Ann. 138, pag. 65. 1869. 138) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 437. 1875. 139) POGG. Ann. 151, pag. 212. 1874. 140) Ibid. 143, pag. 354. 1871. 141) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 214. 1882. 142) POGG. Ann. 138, pag. 208. 1869. 143) Thermochem. Unters. I., pag. 262. 144) Ann. chim. phys. (5) 22, pag. 22. 1881. 145) POGG. Ann. 138, pag. 510. 1869. 146) Ibid., pag. 512. 147) Ibid., pag. 65. 148) POGG. Ann. 140, pag. 90. 1870. 149) Ibid., pag. 512. 150) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 470. 1873. 151) Ibid. (6) 15, pag. 517. 1888. 152) Thermochem. Unters. I. 153) Ann. chim. phys. (5) 9, pag. 23. 1876. 154) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 241. 1875. 155) POGG. Ann. 143, pag. 354. 1871. 156) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 440. 1873. 157) Ibid. (5) 5, pag. 333. 1875. 158) Thermochem. Unters. II., pag. 138. 159) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 214. 1882. 160) Ibid. (6) 3, pag. 18. 1884. 161) Ibid. (6) 1, pag. 74. 1884. 162) POGG. Ann. 138, pag. 497. 1869; 143, pag. 354. 1871. 163) Thermochem. Unters. I., pag. 321. 164) Ann. chim. phys. (4) 29, pag. 469. 1873. 165) POGG. Ann. 143, pag. 354. 1871. 166) Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 218. 1882. 167) Thermochem. Unters. I., pag. 264. 168) Ibid. III., pag. 260. 169) Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 384. 1889. 170) Thermochem. Unters. I., pag. 264. 171) POGG. Ann. 143, pag. 354. 1871. 172) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 38. 1880. 173) Ibid. (2) 16, pag. 105. 1877. 174) Thermochem. Unters. III., pag. 257. 175) Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 97. 1877. 176) Thermochem. Unters. III., pag. 247. 177) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 38. 1880. 178) Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 434. 1853. 179) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 249. 1875. 180) POGG. Ann. 143, pag. 377. 1871. 181) l. c. 182) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 252. 1875. 183) POGG. Ann. 143, pag. 497. 1871. 184) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 403. 1875. 185) Thermochem. Unters. II., pag. 453. 186) l. c. 187) POGG. Ann. 143, pag. 377. 1871. 188) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 408. 1875. 189) Ibid. 12, pag. 271. 1875. 190) Ibid. (2) 12, pag. 278. 1875. 191) Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 504. 1880. 192) Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 261. 1875. 193) Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 23. 1888. 194) Thermochem. Unters. III., pag. 451. 195) Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 433. 1879. 196) Ibid. (5) 29, pag. 241. 1883. 197) Journ. pr. Chem. (2) 12, pag. 85. 1875. 198) Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 187.

1875. 199) Journ. pr. Chem. (2) 15. pag. 436. 1877. 200) Thermodynamische Studien, herausgegeben von OSTWALD, pag. 66. 1892. 201) Zur Thermodynamik chem. Vorgänge, Berl. Sitz.-Ber., 2. Febr. 1882, Ges. Abh. 2, pag. 958, 1883. 202) Le Potentiel thermodynamique, Paris 1886. 203) Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 608. 1889. 204) GIBBS, Thermodynamische Studien, pag. 69. 205) Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 449, 513. 1888; 4, pag. 31. 1889; 5, pag. 198. 1890. 206) POGG. Ann. 103, pag. 177. 1858. 207) Berl. Ber. 2, pag. 137. 1869; 4, pag. 635, 779. 1871; 9, pag. 749. 1876; LIEB. Ann. Suppl. 8, pag. 112. 1870—72. 208) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas. 8, pag. 257. 1889. 209) Wiss. Abh. 2, pag. 987. 1883. 210) Compt. rend. 104, pag. 683. 1887; Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 568. 1888. 211 Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 504. 1891. 212) Vergl. PLANCK, WIED. Ann. 15, pag. 446. 1882. 213) GIBBS, Thermodyn. Studien, pag. 183; BOLTZMANN, Wien. Ber. 76, pag. 373. 1877; 78, pag. 733. 1878; Lord RAYLEIGH, Phil. Mag., April 1875; PLANCK, WIED. Ann. 19, pag. 358. 1883. 214) PLANCK, WIED. Ann. 32, pag. 483. 1887. 215) LIEB. Ann. 170, pag. 192. 1873. 216) Thermodyn. Studien, pag. 203. 217) Beibl. 4, pag. 751. 1880. 218) WIED. Ann. 22, pag. 65. 1884. 219) Ibid. 24, pag. 454. 1885; 27, pag. 606. 1886. 220) PLANCK, WIED. Ann. 31, pag. 199. 1887. 221) Ibid. 22, pag. 68. 1884. 222) VAN'T HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 322. 1890. 223) WIED. Ann. 32, pag. 489. 1887. 224) Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884. Lois de l'équilibre chimique, Schwed. Akad. d. Wiss. 21, No. 17. 1885; Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887. 225) WIED. Ann. 44, pag. 385. 1891; NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 140. 1892. 226) H. v. HELMHOLTZ, Ber. d. Berl. Acad. 1, pag. 647. 1883. 227) Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., pag. 228. 1891. 228) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 631. 1887. 229) Ibid. 2, pag. 36, 270. 1888; PLANCK, WIED. Ann. 34, pag. 139. 1888. 230) Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 170, 241. 1889; P. WALDEN, Ibid. 8, pag. 433. 1891. 231) Ibid. 6, pag. 259. 1890. 232) Ibid. 4, pag. 96. 1889; 9, pag. 339. 1892. 233) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887. 234) Ibid. 1, pag. 631. 1887; 2, pag. 491. 1888. 235) Ibid. 2, pag. 405. 1888. 236) Ibid. 8, pag. 110. 1891. 237) Ibid. 2, pag. 284. 1888. 238) OSTWALD, ibid. 3, pag. 588. 1889. 239) Ibid. 4, pag. 372. 1889. 240) Ibid. 6, pag. 16. 1890; 8, pag. 110. 1891; 9, pag. 137. 1892. 241) Ibid. 5, pag. 1. 1890.

Alphabetisches Sachregister.

(Die Zahlen bedeuten die Paragraphen.)